

Ortsaufgelöste NMR an schwerionenbestrahlten Kristallen

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Holger Stork
aus Frankfurt am Main

Referent: Prof. Dr. Franz Fujara
Korreferent: Prof. Dr. Michael Vogel

Tag der Einreichung: 10.2.2009

Tag der Prüfung: 27.4.2009

Darmstadt 2009

D17

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Schwerionenphysik	8
2.1.1	Allgemeines	8
2.1.2	Erzeugung	9
2.1.3	Schwerionen in Materie	10
2.1.4	Sekundärstrahlung	11
2.1.5	Defekte durch Schwerionenbestrahlung	14
2.1.6	SRIM	18
2.2	Grundlagen der Kernspinresonanz	19
2.3	Spin-Gitter Relaxation an paramagnetischen Zentren	21
3	Experimentelles	29
3.1	Bestrahlung	29
3.2	Optische Absorptionsmessungen	31
3.3	Elektronenspinresonanzmessungen	31
3.4	Mikrobildgebung	33
3.4.1	Versuchsaufbau	33
3.4.2	Ortsaufgelöste Spin-Gitter Relaxationsratenprofile	36
3.4.3	Ortsaufgelöste Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit	39
3.4.4	Samplingschema	41
3.4.5	Bildgebungsartefakte	43
3.4.6	Probenpräparation	45
3.5	Flache Hochfrequenzspulen in der statischen Feldgradienten-NMR	47
3.5.1	Einleitung	47
3.5.2	Theorie	48
3.5.3	Experimentelles	53
3.5.4	Resultate und Diskussion	56
3.5.5	Zusammenfassung	61

4	Lithiumfluorid	63
4.1	Allgemeines	63
4.2	Vergleichsmessungen an unbestrahltem Lithiumfluorid	64
4.3	Uranserie	65
4.4	Bleiserie	69
4.5	Xenonserie	74
4.6	Kohlenstoffserie	81
4.7	Mechanisch entkoppelte Kristalle	86
4.8	F-Zentren außerhalb der Ionenreichweite	88
4.9	Vorbestrahlte Kristalle	89
4.10	Diskussion	91
	4.10.1 Relaxationsrate innerhalb der Ionenreichweite	91
	4.10.2 Ursache der erhöhten Relaxationsrate jenseits der Ionenreichweite	98
	4.10.3 Vergleich zwischen Lithium- und Fluor-Spin-Gitter Relaxationsraten	108
5	Testmessungen an anderen Fluoridkristallen	109
5.1	Einführung	109
5.2	Kalziumfluorid	111
5.3	Bariumfluorid	113
5.4	Magnesiumfluorid	115
5.5	Diskussion	118
6	Ausblick	119
6.1	Weiterentwicklung der Theorie zur paramagnetischen Relaxation	119
6.2	Umbau des Mikrobildgebungsaufbaus	120
6.3	Weitere Experimente	121
7	Zusammenfassung/Summary	123
	Literaturverzeichnis	126
A	Verzeichnis der verwendeten Symbole	133
B	Lebenslauf	139

Kapitel 1

Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Einführung von Kernspinresonanz (NMR)-Mikro-bildgebung als neue Methode für die Erforschung von Strahlenschäden durch schwere Ionen in Festkörpern. Als erstes System wurde Lithiumfluorid mit dieser neuen Methode untersucht.

Strahlenschäden in Festkörpern werden seit den 1950er Jahren erforscht¹. Zu dieser Zeit galt das Interesse in erster Linie der Entwicklung von Materialien für die Kerntechnik [2,3]. Aus diesem Grund dienten zunächst vorwiegend Spaltfragmente und Neutronen als Projektile. In den 70er Jahren kamen dann Ionenbeschleuniger als Strahlungsquelle hinzu.

Bereits 1958 gelang es durch chemisches Ätzen [4] einzelne Spuren von Spaltfragmenten sichtbar zu machen. Diese Technik wurde im Folgenden weiterentwickelt [5] und führte zu einer Vielzahl von Anwendungen, darunter Ionenspurdetektoren [5], Membranen [6] (die z. B. in Biologie und Medizin Anwendung fanden) sowie eine Datierungsmethode, die es etwa Geologen erlaubt, die thermische Geschichte bestimmter Minerale zu rekonstruieren [7], und in neuerer Zeit auch Anwendungen in der Nanotechnologie (z. B. Nanodrähte [8,9], Ionenlithographie [10]).

Ebenfalls ab 1958 wurde auch bereits die NMR für die Untersuchung von Strahlenschäden in Festkörpern angewandt. In Lithiumfluorid wurden nach einer Bestrahlung mit thermischen Neutronen Radiolyseprodukte beobachtet - Fluormoleküle mittels NMR [11,12] und Lithiumkolloide mit Hilfe von Elektronenspinresonanz (EPR) [13].

Auch in späteren Arbeiten wurden Metallkolloide in dann mit Elektronen bestrahltem Lithiumfluorid mittels NMR und EPR [14,15] und in NaCl mittels NMR [16] untersucht.

¹Allerdings wurde bereits im Jahre 1815, lange vor der Entdeckung der Radioaktivität, Thermolumineszenz in Mineralien beobachtet, die auf α -Zerfall in U- und Th-Spuren zurückzuführen ist [1,2].

Eine ausführliche Untersuchung von Strahlenschäden in Lithiumfluorid, u.a. mittels NMR und EPR, wurde von Thomas Klempt durchgeführt und ab 2001 veröffentlicht [17–19]. In dieser Arbeit wird in erster Linie der Einfluss strahleninduzierter paramagnetischer Defekte auf die ^{19}F - und ^7Li - Spin-Gitter Relaxation untersucht. Als Mechanismus schlug er strahleninduzierte, paramagnetische Farb (F)-Zentren vor, die aufgrund von Spindiffusion die Magnetisierung im gesamten Kristall beeinflussen.

Meine eigene Arbeit auf diesem Gebiet begann im Jahr 2007. Zuvor hatte ich mich bereits mit der Entwicklung flacher Hochfrequenzspulen für die Statische FeldGradienten (SFG)-NMR beschäftigt. Diese erlauben eine wesentliche Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in SFG-NMR-Experimenten.

Gleichzeitig wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Achim Gädke [20] ein Positionierungssystem mit einer Ortsauflösung von $2\text{ }\mu\text{m}$ aufgebaut, um damit Diffusionseffekte in dünnen angeregten Schichten zu untersuchen.

Dann entwickelte sich die Zusammenarbeit zwischen der AG Fujara und der Materialforschungsgruppe (MFG) der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) [21]. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit wurden uns von der MFG dünne, mit U-Ionen bestrahlte Lithiumfluorid-Kristallscheiben zur Verfügung gestellt, um sie mittels NMR zu untersuchen. Aufgrund ihrer flachen Geometrie erschienen diese mir sehr gut geeignet, um die Überlegenheit flacher Hochfrequenzspulen in der SFG-NMR zu demonstrieren. Da wir aufgrund von zuvor im homogenen Feld durchgeführten NMR-Relaxationsmessungen bereits eine Ortsabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxationsrate vermuteten, war es naheliegend diese ortsaufgelöst zu messen.

Nach der Lösung einiger technischer Probleme durch die Entwicklung eines geeigneten Probenkopfes und eines optimierten Samplingschemas gelang dies auch tatsächlich.

Diese Profile enthielten allerdings eine Überraschung: Außer der von uns erwarteten Erhöhung der Relaxationsrate innerhalb der Ionenreichweite stellten wir fest, dass auch jenseits davon die Relaxationsrate noch deutlich erhöht war. Inzwischen ist es gelungen, diese Erhöhung auf durch sekundäre Röntgenstrahlung erzeugte F-Zentren zurückzuführen.

Im Folgenden entwickelte sich eine fruchtbare Zusammenarbeit zwischen der AG Fujara, der MFG und der AG Dinse. Es wurden Lithiumfluorid- und andere Fluoridkristalle mit weiteren Ionen (Xe, Pb, C, Au) bestrahlt und vermessen und infolge dieser Experimente weitere schwerionenspezifische Effekte gefunden. Diese Arbeiten führten bisher bereits zu zwei Veröffentlichungen [22, 23].

Auf Seiten der MFG waren Prof. Schwartz, Dr. Trautmann und Beatrice Schuster an der Präparation der Kristalle und der Überwachung der Bestrahlung beteiligt. Außerdem führte Prof. Schwartz an den meisten der bestrahlten Kristalle optische Absorptionsmessungen durch, aus denen die Konzentration der F-Zentren ermittelt werden konnte.

Prof. Dinse und sein Mitarbeiter Peter Jakes nahmen X-Band-EPR-Spektren an einigen der bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalle auf. Aus diesen Spektren konnte die Konzentration der paramagnetischen Zentren berechnet werden. Darüber hinaus hat Prof. Dinse Hochfeld-EPR-Spektren am National High Field Laboratory (NHMFL) in Tallahassee aufgenommen, und die elektronischen Relaxationszeiten schwerionenbestrahlter Lithiumfluorid-Kristalle gemessen.

Die orts aufgelösten NMR-Messungen wurden von mir vorgenommen und von Studenten, die unter meiner Anleitung eine wissenschaftliche Arbeit durchgeführt haben.

Bei einigen vorangegangenen Versuchen zur Entwicklung von flachen Hochfrequenzspulen hat Annika Hamburger im Rahmen einer Miniforschungsarbeit mitgewirkt. In ihrer späteren Bachelorarbeit [24] hatte sie Anteil an der Entwicklung der Mikrobildgebungsmethode an schwerionenbestrahlten Kristallen und an den ersten orts aufgelösten NMR-Messungen.

Michael Ditter, der eigentlich im Rahmen seiner Masterarbeit ein orts aufgelöstes mechanisches Feldzyklusspektrometer aufbaut, hat einige der Messungen für die Kohlenstoff- und die Bleiserie durchgeführt.

An einigen dieser Messungen hat auch Beatrice Schuster mitgewirkt, die als meine Nachfolgerin auf diesem Projekt promovieren will und von mir eingearbeitet wurde.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut:

Zunächst werden einige Grundlagen der Schwerionenphysik, wie Energieverlust in Materie, Sekundärstrahlung und Defektbildung zusammengefasst. Außerdem enthält das Kapitel „Theoretische Grundlagen“ auch eine kurze Einführung in die Kernspinresonanz und in paramagnetische Relaxationstheorie.

Im anschließenden Kapitel „Experimentelles“ wird die Methode, orts aufgelöste Relaxationsratenprofile zu messen, detailliert beschrieben. Da die Entwicklung flacher Hochfrequenzspulen für die SFG-NMR eine im Grunde eigenständige Arbeit darstellt, enthält dieses Unterkapitel eine eigene Einführung, Theorieteil und Diskussion. Neben meinen eigenen Methoden skizziere ich auch kurz die Methoden meiner Kooperationspartner.

Die meisten Messungen wurden an Lithiumfluorid durchgeführt. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse dieser Messungen in einem separaten Kapitel dargestellt. Dieses Kapitel ist so aufgebaut, dass zunächst die Ergebnisse der einzelnen Experimente präsentiert und zunächst nur technisch kommentiert werden. Die eigentliche Diskussion bildet ein separates Unterkapitel.

Zusätzlich zu den Messungen an Lithiumfluorid habe ich auch bereits erste Testmessungen an anderen Fluoridkristallen durchgeführt. Diese Messungen werden ebenfalls in einem eigenen Kapitel dokumentiert.

Darauf folgen noch ein Ausblick und eine Zusammenfassung.

Zu Vergleichszwecken zeige ich neben meinen eigenen Ergebnissen auch die meiner Kooperationspartner - diese sind selbstverständlich deutlich als solche gekennzeichnet.

Da ich in dieser Arbeit viele Formeln verwende, habe ich ein Verzeichnis der verwendeten Symbole erstellt, in dem jedem Symbol eindeutig eine Beschreibung zugeordnet wird.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Schwerionenphysik

2.1.1 Allgemeines

Fluenz

Die Fluenz ist die Anzahl der Projektile pro Fläche, mit denen das Target insgesamt bestrahlt wurde.

Dosis

Die Dosis ist die pro Masseneinheit des Targets durch Strahlung deponierte Energie. Sie hat die Einheit J/kg.

Wirkungsquerschnitt

Ein Wirkungsquerschnitt σ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einer Wechselwirkung (z. B. Streuung oder Kernreaktion) zwischen Teilchen kommt. Er hat allerdings die Dimension einer Fläche. Wirkungsquerschnitte werden üblicherweise in Barn (b) angegeben ($1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$).

Die Anzahl der Wechselwirkungen pro Volumeneinheit n_w , die in einem mit der Fluenz Φ bestrahlten Target der Teilchendichte n_T stattfinden, ist somit gegeben durch:

$$n_w = n_T \cdot \sigma \cdot \Phi \quad (2.1)$$

2.1.2 Erzeugung

Je nach gewünschter Energieverteilung, Ordnungszahl und Intensität gibt es verschiedene Quellen für schwere Ionen [10]:

Radioaktive Quellen sind wohl die einfachste Möglichkeit schwere Ionen zu erzeugen. Es handelt sich dabei entweder um α -Strahler oder um Elemente mit hoher spontaner Spaltungsrate. Radioaktive Ionenquellen können nur geringe Strahlungsintensitäten erzeugen. Während das Energiespektrum von α -Strahlern sehr schmal ist, haben Spaltprodukte eine weite Energieverteilung.

Kernreaktoren können zur Produktion von Spaltprodukten eingesetzt werden, indem eine Uranfolie mit Neutronen bestrahlt wird. Auf diese Weise kann man hohe Strahlintensitäten erreichen, hat aber eine breite Massen- und Energieverteilung.

Beschleuniger können für die Erzeugung von Schwerionenstrahlung mit scharfer Energie- und Massenverteilung aus beliebigen Elementen eingesetzt werden. Unterschiedliche Beschleunigertypen erlauben verschiedene Ionenenergien und -intensitäten:

- Elektrostatische Beschleuniger sind der älteste Beschleunigertyp. Dazu gehören van-de-Graaff- [25] und Tandem-Beschleuniger [25]. Diese beschleunigen Ionen in einem hohen elektrischen Feld, das allerdings nur ein- oder zweimal durchlaufen wird. Dadurch können Ionen bis zu einigen 10 MeV beschleunigt werden.
- In Zyklotrons werden geladene Teilchen durch ein Hochfrequenzfeld beschleunigt. Mittels eines Magnetfeldes werden sie auf Kreisbahnen mit immer größerem Radius gezwungen. Mit dieser Technik lassen sich Ionen bis auf ca. 10 MeV/u beschleunigen. Für die Erzeugung relativistischer Ionen ist sie allerdings nicht geeignet.
- Bei einem Linearbeschleuniger durchlaufen die Ionen Elektroden zunehmender Länge, an denen eine Hochfrequenzspannung mit jeweils alternierender Polarität anliegt. Der Strahl wird dabei in Abschnitte aufgespalten, die gerade dann eine Elektrode durchqueren, wenn sich das Vorzeichen der Spannung ändert, wodurch die Ionen beschleunigt werden. Je höher die Endgeschwindigkeit sein soll, desto länger muss ein Linearbeschleuniger sein.

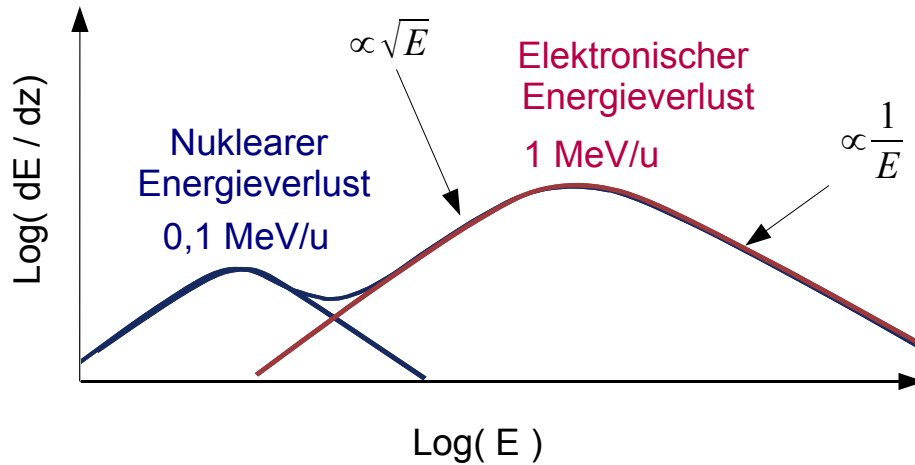


Abbildung 2.1: Qualitative Gestalt des Energieverlustes dE/dz in Abhängigkeit von der Ionenenergie E . Diese Abbildung wurde aus [2, 10] adaptiert.

- Synchrotrons sind kreisförmige Hochfrequenzbeschleuniger. Der Ionenstrahl wird durch ein magnetisches Feld auf eine Kreisbahn gezwungen. Sowohl dieses Feld als auch die Frequenz müssen während des Beschleunigungsvorganges zunehmen. Solche Beschleuniger eignen sich für die Erzeugung von relativistischen Ionen (die bisher höchste Ionenenergie ist für den Large Hadron Collider am CERN mit 14 TeV für Protonen vorgesehen [26]).

2.1.3 Schwerionen in Materie

Die Art der Wechselwirkung von Schwerionen mit einem Target hängt wesentlich von deren Energie ab. In Abb. 2.1 ist die Abhängigkeit des Energieverlustes dE/dz von der Ionenenergie skizziert.

Bei Ionenenergien oberhalb von 1 MeV/u dominiert der Energieübertrag an Targetelektronen. In diesem Bereich kann der Energieverlust durch die Bethe-Bloch Gleichung [10, 27] beschrieben werden.

Im Grenzfall $v \ll c$ und unter Vernachlässigung von Schalen- und Dichteeffekten sowie der Bloch- und Barkas-Korrekturen lautet diese:

$$\left(\frac{dE}{dz}\right)_e \approx -2\pi e^4 n_T \frac{m_P}{m_e} \frac{Z_T \cdot Z_{eff}^2}{E} \cdot \ln\left(\frac{4E}{\langle I_a \rangle}\right) \quad (2.2)$$

Dabei ist m_P die Projektil- und m_e die Elektronenmasse, Z_T die mittlere Ordnungszahl und n_T die Teilchendichte des Targets, $Z_{eff} = Z_P \left(1 - e^{-\frac{v}{v_0} Z_P^{-2/3}}\right)$ die effektive Ladung des Projektils, wobei Z_P dessen Ordnungszahl, v seine Geschwindigkeit und $v_0 = 2.1847 \cdot 10^6$ m/s die Bohr-Geschwindigkeit ist [10]. E ist die Ionenenergie und $\langle I_a \rangle$ das mittlere Anregungspotential der Targetelektronen.

Bei niedrigeren Ionenenergien, dem Geltungsbereich der Lindhard-Schraff-Schiøtt Theorie [28], ist der Energieverlust proportional zu $E^{1/2}$.

Bei Energien um 0,1 MeV/u, kurz vor dem Ende der Ionenreichweite, fangen Stöße mit den Targetatomen an, den Energieverlust zu dominieren. Für diesen nuklearen Energieverlust gilt [10]:

$$\left(\frac{dE}{dz}\right)_n \propto -\frac{m_P}{m_T} \frac{Z_T^2 \cdot Z_{eff}^2}{E} \quad (2.3)$$

Dabei ist m_T die Masse der Targetatome. Da nun Teilchen annähernd gleicher Masse stoßen, ist der Energieübertrag pro Stoß wesentlich höher und der Abbremsvorgang ist ungleichmäßiger.

2.1.4 Sekundärstrahlung

Die Bestrahlung eines Targets mit Schwerionen führt außerdem zur Emission von Sekundärstrahlung. Neben den kurzreichweitigen δ -Elektronen entsteht langreichweitige Strahlung, die auch außerhalb der Ionenreichweite noch Strahlenschäden erzeugt.

Die wichtigsten Effekte, die zu langreichweitiger Sekundärstrahlung führen, werden im Folgenden kurz erläutert.

Rückstoßatome

Durch Stöße kann das Projektil Energie auf Targetatome übertragen. Targetkerne, die leichter als die Projektile sind, können dabei so viel Energie gewinnen, dass ihre Reichweite die der Projektile übertrifft.

Fragmente

Zu Fragmentbildung kann es kommen, wenn zwei Kerne sich hinreichend annähern, dass die starke Wechselwirkung über die Coulomb-Abstoßung dominiert. Dazu existieren in der Literatur verschiedene Modelle [30–32]. Ein einfaches Konzept für die Beschreibung von Kollisionen zwischen Kernen ist das „Abrasion-Ablation-Modell“ [33]. Danach wird der geometrische Überlappungsbereich der stoßenden Kerne abgeschert und wird zu einer komprimierten hochangeregten Zone, dem sogenannten „Feuerball“. Die Anregungsenergie wird in die Produktion von Teilchen- und γ -Strahlung umgesetzt, die im Schwerpunktsystem isotrop emittiert wird. Auch die beiden Restkerne sind angeregt. In einem zweiten Schritt gehen diese in ihre Grundzustände über. Mit zunehmender Anregungsenergie können sie dazu Nukleonen abdampfen, schwere Kerne können sich in zwei etwa gleich schwere Fragmente aufspalten oder bei noch höheren Anregungsenergien können sie sogar in mehrere Fragmente zerfallen (Multifragmentation [34]).

Röntgenstrahlung

Bei der Abbremsung hochgeladener schwerer Ionen in Materie entsteht sowohl charakteristische Röntgenstrahlung als auch Bremsstrahlung [35–46].

Charakteristische Röntgenstrahlung wird beim Einfang von Elektronen durch das Projektil oder durch ionisierte Targetatome emittiert. Sie zeichnet sich durch ein diskretes Energiespektrum aus, das bei schweren Elementen bis in die 100-keV-Region reichen kann (siehe Abbildung 2.2 (links)).

Die charakteristische Strahlung lässt sich in Serien zusammenfassen. Diese kommen dadurch zustande, dass - wenn ein Elektron aus einer inneren Schale angeregt wird - das dabei entstandene Loch durch Elektronen aus Schalen höherer Hauptquantenzahl n aufgefüllt wird. Die Differenz der Bindungsenergie wird dann als charakteristische Strahlung emittiert (siehe Abbildung 2.2 (rechts)).

Diese diskreten Linien werden allerdings dadurch verbreitert, dass auch bereits gebundene Targetelektronen oder aber hochenergetische Elektronen eingefangen werden.

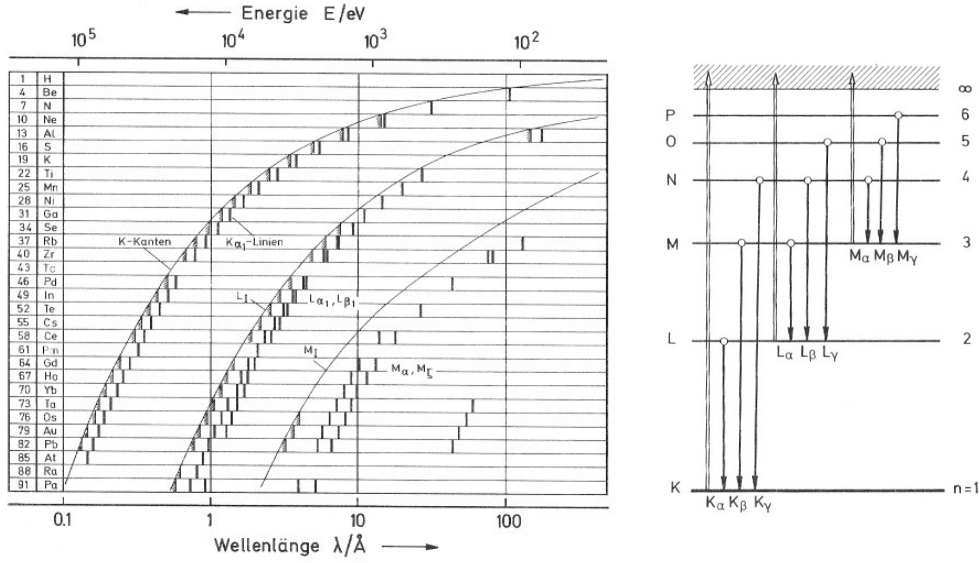


Abbildung 2.2: Links: Spektrale Lage der charakteristischen Röntgenemissionslinien und der Absorptionskanten der Elemente. Rechts: Schema zur Nomenklatur von Röntgenlinien. Dabei ist n die Hauptquantenzahl). Beide Abbildungen sind aus [29] übernommen.

Die Bremsstrahlung dagegen, die bei Stößen geladener Teilchen entsteht, hat ein kontinuierliches Spektrum. Beim Stoß eines Teilchens mit Geschwindigkeit $v \ll c$ mit Ladungszahl Z_P und Masse m_P auf ein ruhendes massives Target mit Ladungszahl Z_T und Masse $m_T \gg m_P$ kann der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Emission von Röntgenquanten der Energie $\hbar\omega$ näherungsweise berechnet werden [47]:

$$\frac{d\sigma_{BS}}{d(\hbar\omega)} = \frac{16}{3} \cdot \frac{Z_T^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0)^3 \hbar^2 \omega c} \cdot \left(\frac{Z_P^2 e^2}{m_P c^2} \right)^2 \cdot \left(\frac{c}{v} \right)^2 \cdot \ln \left(\frac{\lambda_k \cdot \left(\sqrt{\frac{1}{2} m_P v^2} + \sqrt{\frac{1}{2} m_P v^2 - \hbar\omega} \right)^2}{\hbar\omega} \right) \quad (2.4)$$

Dabei ist $\lambda_k \approx 1$ ein Korrekturfaktor für eine Näherung, die bei der Ableitung dieser Gleichung gemacht wurde. Die Gültigkeit von Gleichung 2.4 ist selbstverständlich auf den Energiebereich $\hbar\omega < \frac{1}{2} m_P v^2$ beschränkt.

Beim Durchgang durch Materie wird Röntgenstrahlung absorbiert und gestreut.

Bei der Durchquerung eines Materials der Dicke Δx nimmt die Anfangsintensität I_{X0} der Strahlung auf

$$I_X = I_{X0} \cdot e^{-\mu_m \rho \Delta x} \quad (2.5)$$

ab [25]. Dabei ist μ_m der Massenschwächungskoeffizient [m^2/kg] und ρ die Dichte des Materials.

Der Massenschwächungskoeffizient kann mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte für Absorption und Streuung der Röntgenstrahlung berechnet werden:

$$\mu_m = \frac{N_A}{M_M} \cdot \sum_i \sigma_i \quad (2.6)$$

wobei M_M die Molmasse des Materials ist.

Bei Energien bis unter typischerweise 100 keV dominiert dabei der Photoeffekt. Der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{Ph} \propto Z_T^5/(\hbar\omega)^{7/2}$ dafür ist stark von der Röntgenenergie $\hbar\omega$ und der Kernladungszahl Z_T abhängig.

Bei höheren Energien dominiert der Compton-Effekt, dessen Wirkungsquerschnitt $\sigma_C \propto Z_T/(\hbar\omega)$ ist. Oberhalb der doppelten Ruheenergie von Elektronen tritt außerdem Paarbildung als Verlustmechanismus hinzu. Der Wirkungsquerschnitt für Paarbildung ist $\sigma_{Paar} \propto Z_T^2/\ln(\hbar\omega)$.

2.1.5 Defekte durch Schwerionenbestrahlung

Bildung der Ionenspur

Die Defektbildung in Ionenspuren wird in Festkörpern seit den 1950er Jahren detailliert untersucht [48, 49]. Dennoch sind die Prozesse der Spurbildung bis heute nur teilweise verstanden und meistens nur phänomenologisch beschrieben [2].

Der Grund besteht darin, dass die Prozesse der Defektbildung in der Spur sehr komplex sind. Die Defektbildung ist abhängig von der chemischen Bindung (Metalle, Dielektrika, Polymere, Halbleiter), von der Bestrahlungstemperatur, dem Energieverlust der Ionen und der absorbierten Energie.

Außerdem ist die deponierte Energie im Zentrum der Spur („Core“) viel höher als in der Peripherie („Halo“). In erster Näherung ist die absorbierte Energie $E \propto r_I^{-2}$, wobei r_I der radiale Abstand von der Trajektorie des Projektils ist [50]. Darum bilden sich oberhalb eines Energieverlustes von $dE/dz \approx 10 \text{ keV/nm}$ im Zentrum der Spur stärkere Strahlenschäden (Defektaggregate, Phasenübergänge, einschließlich Amorphisierung) als in der Peripherie, wo Punktdefekte dominieren.

Die Effizienz der Defektbildung durch Schwerionenbestrahlung ist sehr niedrig [51, 52]. Im Falle von Lithiumfluorid wird typischerweise weniger als 1% der Ionenenergie in Defekte umgesetzt [2]. Der Rest der Energie führt zur Produktion von Strahlung und Phononen.

Bei hochenergetischen Ionen (mehrere MeV/u) ist hauptsächlich der elektronische Energieverlust für die Spurbildung verantwortlich. Dabei geschieht in einem dielektrischen Target folgendes [2, 10]:

10^{-17} - 10^{-16} s. Die Projektile geben Energie an Primärelektronen ab.

10^{-15} - 10^{-14} s. Es kommt zu einer Elektronenkaskade: Die Primärelektronen verteilen ihre Energie auf die sogenannten δ -Elektronen. Dabei diffundieren Energie und Ladung im elektronischen Subsystem bis ca. $1\ \mu\text{m}$ nach außen.

Defekte werden erst erzeugt, nachdem sich schon eine einheitliche Temperatur $T \approx 100\ \text{eV}$ des „heißen“ Elektronengases eingestellt hat. Danach erzeugen die δ -Elektronen elektronische Anregungen im Gitter.

Wie genau die Energie der δ -Elektronen auf das Gitter übertragen wird, ist bis heute nicht zufriedenstellend geklärt. Zwei wichtige Theorien, die auf unterschiedliche Art und Weise erklären, wie die Energie der δ -Elektronen teilweise in Defekte umgesetzt wird, sind das „Coulomb-explosion“- [5, 48] und das „Thermal-spike“-Modell [53].

Das „Coulomb-explosion“-Modell beruht auf dem Gedanken, dass sich aufgrund dessen, dass sich die δ -Elektronen vom Zentrum der Spur nach außen bewegen, im Zentrum der Spur eine positive elektrische Ladung aufbaut. Die positive Ladung im Zentrum der Spur könnte durch Coulomb-Wechselwirkung eine Verschiebung der Ionen erzeugen (Coulomb-Explosion).

Beim „Thermal-spike“-Modell wird dagegen die Wechselwirkung zwischen dem erzeugten Elektronen-Plasma-Zustand und dem Kristallgitter betrachtet. Diese Wechselwirkung erzeugt Gitterschwingungen (Phononen), die zu einer lokalen Erwärmung des Kristallgitters führen. Die lokale Erwärmung kann zu Phasenübergängen führen. Im Allgemeinen entsteht aufgrund der schnellen Abkühlung der Ionenspur ein amorpher Bereich, es kann aber auch zur Bildung einer neuen Kristallstruktur kommen. Solche Prozesse wurden in Metallen und Dielektrika (z. B. Quarz) beobachtet [48].

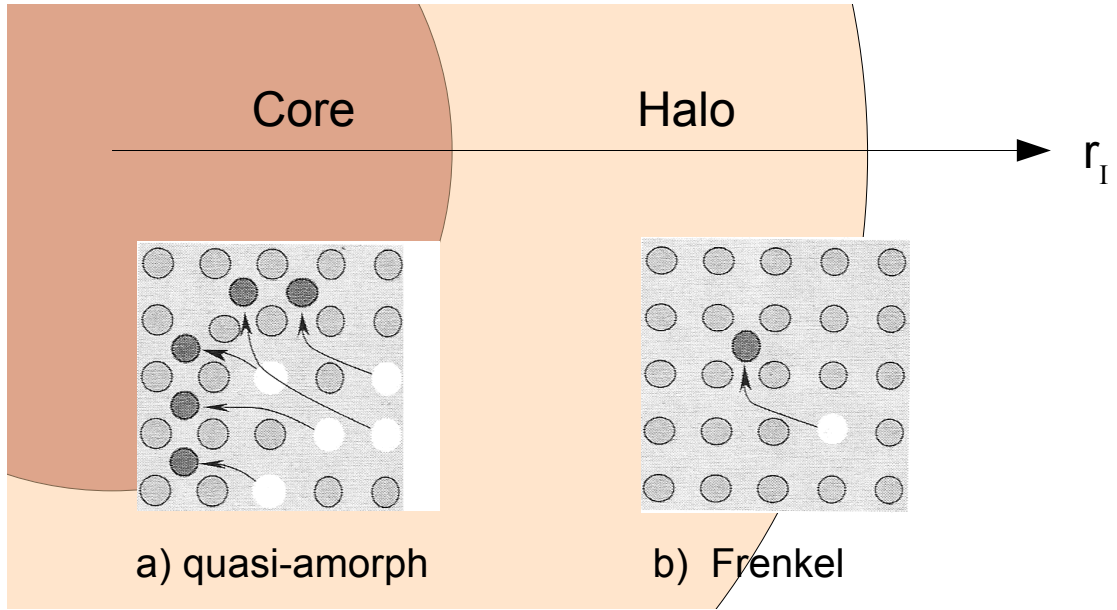


Abbildung 2.3: Schädigungszonen im Radius r_I um die Trajektorie des Projektils. a) Zwischengitteratom-reichen Zone, die von einer Leerstellen-reichen Zone umgeben wird b) Zwischengitteratom-Leerstellen Paar. Diese Abbildung wurde aus [10, 19] adaptiert.

Je nach Entfernung zur Trajektorie des Projektils können unterschiedliche Defekte entstehen. In Abbildung 2.3 ist ein Querschnitt durch eine Ionenspur zu sehen. Bei einem Energieverlust oberhalb $dE/dz \approx 10 \text{ keV/nm}$ entsteht im Inneren der Spur ein quasi-amorpher Bereich (Core). Die Ausdehnung des Cores hängt von der Ionenenergie und dem Energieverlust ab und erstreckt sich typischerweise mehrere Nanometer nach außen.

In diesem Bereich entstehen aufgrund der hohen Energiedichte Zwischengitteratom-reiche Zonen, die von Leerstellen-reichen Zonen umgeben werden. Solche quasi-amorphen Bereiche sind für die latente Ionenspur charakteristisch. Bei einigen Alkalihalogeniden können im Zentrum der Ionenspur sogar Metallcluster entstehen [54, 55]. Die verringerte Dichte im Core-Bereich führt zu einer Ausdehnung und damit zu mechanischen Spannungen.

Im äußeren Bereich (Halo) entstehen dagegen nur Frenkel-Defekte. In Alkalihalogeniden können solche Defekte außer durch Stoßprozesse auch über einen Exzitonen-Mechanismus entstehen (siehe Abbildung 2.4) [2, 10, 56]. Solche Punkt-Defekte können über das Gitter wandern und entweder annihilieren oder sich zu Aggregaten zusammenschließen. Da sich auch gleichartige Defekte anziehen, können sich diese ebenfalls zusammen lagern. Dies kann zur Neuentstehung oder -entfernung ganzer Kristallebenen und somit zu Versetzungen führen [10].

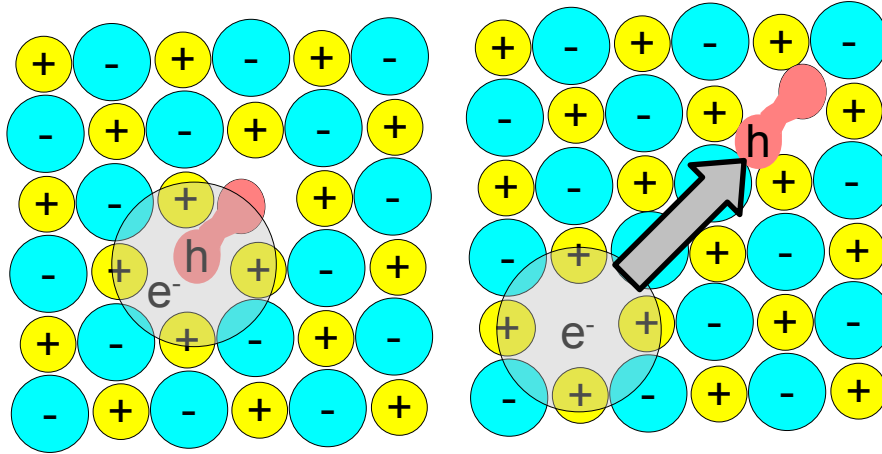


Abbildung 2.4: „Self-trapped“-Exziton-Mechanismus, der elektronische Anregungsenergie in einen Frenkel-Defekt umsetzt. a) Ein Elektron (e^-) wird angeregt und vergrößert dabei sein orbitales Volumen. Dadurch wird die Bindungsenergie zwischen dem zugehörigen Halogen (X) Anion und den umgebenden Kationen verringert. Das System reorganisiert sich in einen metastabilen Zustand, der aus einem X_2^- -Molekül mit einem Loch (h) besteht. Dieser Zustand wird als „self-trapped“-Exziton bezeichnet. b) Dieser metastabile Zustand zerfällt durch die Bildung eines Frenkel-Paares. Dieses besteht aus einer Anion-Leerstelle, die durch ein Elektron gefüllt wird - ein sogenanntes F-Zentrum und das X_2^- -Molekül auf einem Zwischen- und einem regulären Anionengitterplatz (h -Zentrum). Beide Zentren sind elektrisch neutral zum Gitter und können sich durch Diffusion beliebig voneinander entfernen. Diese Abbildung wurde aus [10] entnommen.

F-Zentren

Da Farb (F)- Zentren paramagnetisch sind und darum eine besondere Rolle für die Spin-Gitter Relaxation spielen (s. Abschnitt 2.3) sollen sie in diesem Abschnitt gesondert behandelt werden. Dabei lehne ich mich an die entsprechenden Abschnitte in [59–61] an.

Ein F- Zentrum ist eine Anionen-Leerstelle, die von einem Elektron ausgefüllt wird (siehe Abbildung 2.4b). Bei der Entstehung des F-Zentrums wird zusätzlich ein h-Zentrum erzeugt - ein einfach negativ geladenes Halogen (X)-Molekül X_2^- . Beide können unabhängig voneinander durch den Kristall diffundieren. Treffen sie zusammen, so können sie auch wieder miteinander rekombinieren. Allerdings können sich auch gleichartige Zentren zusammenschließen:

Mehrere F-Zentren können komplexe F_n -Zentren ($n \leq 4$) bilden, wobei F_n -Zentren mit geradzahligem n dia- und mit ungeradzahligem n paramagnetisch sind. Außerdem können F-Zentren mit Anionen-Leerstellen zusammen F_2^+ und F_3^+ Zentren bilden.

Die h-Zentren sind viel beweglicher als die F-Zentren, so dass sie bei Raumtemperatur zum größten Teil wieder mit diesen rekombinieren. Allerdings bilden h-Zentren bei Raumtemperatur zusammen mit einem weiteren Halogenatom ein diamagnetisches V_3 -Zentrum (X_3^-), so dass eine große Anzahl an F-Zentren übrig bleibt.

2.1.6 SRIM

Mit Hilfe des Programms „the Stopping and Range of Ions in Matter“ (SRIM) [57] ist es möglich, mehrere Eigenschaften des Ionentransports in Materie zu berechnen. Im Einzelnen habe ich mit diesem Programm folgende Größen ermittelt:

- (a) **Energieverlust dE/dz .** Angegeben werden die elektronischen Energieverluste des Projektils und von Rückstoßatomen gegen die Eindringtiefe z .
- (b) **Ionenreichweite R_I .** Die Ionenreichweite ergibt sich aus der Ortsabhängigkeit des Energieverlustes.
- (c) **Energieübertragung auf Rückstoßatome dE_n/dz .** Angegeben wird der Energieverlust des Projektils durch Stöße mit Targetatomen als Funktion der Eindringtiefe z .

Das dazu verwendete TRIM [58](TRansport of Ions in Matter)-Modul führt für jeweils ein Ion eine Monte-Carlo-Simulation durch. Die so gewonnen Größen werden dann für viele solcher Berechnungen gemittelt. Veränderungen des Targets aufgrund der Bestrahlung und thermische Prozesse werden in diesem Modell nicht berücksichtigt.

2.2 Grundlagen der Kernspinresonanz

Die Kernspinresonanz (NMR) ist ein spektroskopisches Verfahren, das auf dem Zeeman-Effekt von Kernspins in einem magnetischen Feld beruht.

Grundlegende Arbeiten zur Entwicklung der NMR als spektroskopische Methode und zu deren theoretischen Verständnis wurden in den Gruppen von Bloch und Purcell bereits um das Jahr 1945 unabhängig voneinander durchgeführt.

Frühe Beiträge zum Verständnis der Spin-Gitter Relaxation stammen außerdem von Bloembergen, Purcell und Pound [62]. Dieses Verständnis wurde Mitte der 1960er Jahre insbesondere durch die Arbeiten von Bloch, Wangsness und Redfield [65] noch mal wesentlich erweitert.

Bis in die 1980er Jahre war die chemische Strukturaufklärung die mit Abstand wichtigste Anwendung der NMR. Seitdem ist mit der NMR-Bildgebung eine zweite wichtige Anwendung hinzugekommen, die in der Medizin große Bedeutung erlangt hat.

Ein Spinensemble ist ein quantenmechanisches System. Das magnetische Moment $\hat{\mu}$ eines Teilchens ist proportional zu seinem Kernspin \hat{s} .

$$\hat{\mu} = \gamma_s \hbar \hat{s} \quad (2.7)$$

Dabei ist γ_s das zum Kernspin \hat{s} gehörende gyromagnetische Verhältnis. Für die Komponenten eines Spinoperators gelten folgende Vertauschungsregeln [63,64]:

$$[s_x, s_y] = i s_z \quad \text{zykl.} \quad (2.8)$$

Ein Kernspin in einem äußeren magnetischen Feld \vec{B}_0 besitzt die Energie

$$E = -\gamma_s \hbar \hat{s} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.9)$$

Im Folgenden wird grundsätzlich angenommen, dass \vec{B}_0 parallel zur z-Achse ist. Für die möglichen Energieniveaus gilt:

$$E_{m_Q} = -m_Q \gamma_s \hbar \cdot B_0 \quad (2.10)$$

wobei die Quantenzahl m_Q die Werte $-s, -s+1, \dots, s-1, s$ annehmen kann. Die Energieniveaus eines Kernspins spalten dadurch in $2s + 1$ Unterniveaus auf.

Unter Bedingungen, bei denen üblicherweise NMR-Experimente durchgeführt werden, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Energieniveaus sehr gering im Vergleich zur thermischen Energie. Diese Energieunterschiede führen daher nur zu einer geringen Ungleichbesetzung der Energieniveaus in der Größenordnung von 10 ppm.

Die aus dieser Ungleichbesetzung resultierende Magnetisierung ist [62, 64–66]:

$$\vec{M}_0 = \frac{\gamma_s^2 \hbar^2 s(s+1)n_s}{3k_B T} \cdot \vec{B}_0 = \chi \vec{B}_0 \quad (2.11)$$

Dabei ist n_s die Spindichte und T die absolute Temperatur.

Strahlt man nun resonant ein magnetisches Wechselfeld $\vec{B}_1(t) = \frac{\omega_1}{\gamma_s} \cdot \cos(\omega_{ref}t) \vec{e}_x$ mit $\omega_{ref} \approx \omega_0 = \gamma_s B_0$ ein, so erhöht man die Besetzung des höheren Energieniveaus. Der Hamilton-Operator ist dann:

$$H = H_0 + H_1 = \hbar\omega_0 s_z + \hbar\omega_1 s_x \quad (2.12)$$

Damit können unter Verwendung von Gl. 2.8 Bewegungsgleichungen für die Erwartungswerte der Spin-Operatoren und damit für die Magnetisierung

$$\vec{M} = \gamma_s \hbar \langle \hat{s} \rangle / V \quad (2.13)$$

aufgestellt werden (Volumen V):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle s_x \rangle &= \frac{i}{\hbar} H \langle \Psi | s_x | \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hbar\omega_0 s_x s_z + \hbar\omega_1 s_x s_x | \Psi \rangle \\ &= \omega_0 \langle s_y \rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle s_y \rangle &= \frac{i}{\hbar} H \langle \Psi | s_y | \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hbar\omega_0 s_y s_z + \hbar\omega_1 s_y s_x | \Psi \rangle \\ &= -\omega_0 \langle s_x \rangle + \omega_1 \langle s_z \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle s_z \rangle &= \frac{i}{\hbar} H \langle \Psi | s_z | \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hbar\omega_0 s_z s_z + \hbar\omega_1 s_z s_x | \Psi \rangle \\ &= \omega_1 \langle s_y \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

Dabei sind $\langle \Psi | = e^{\frac{i}{\hbar} H t} \langle \Psi_0 |$ und $|\Psi \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\Psi_0 \rangle$ Lösungen der Schrödinger-Gleichung.

Auf ein analoges Ergebnis kommt man durch eine klassische Behandlung:

$$\dot{\vec{M}} = \gamma_s \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (2.17)$$

Abgesehen von Relaxationseffekten, die man nur erhält, wenn man Wechselwirkungen zwischen den Spins berücksichtigt (s. Abschnitt 2.3), sind dies bereits die vollen Bewegungsgleichungen für die Magnetisierung.

Mit zunächst phänomenologisch eingeführten Relaxationstermen lauten die auf Bloch [67] zurückgehenden Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_s \vec{M} \times \vec{B}(t) - \frac{1}{T_2} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{T_1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_z - M_0 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Wobei T_2 die Spin-Spin Relaxationszeit ist, mit der die Phasenbeziehung zwischen den Spins zerfällt und T_1 ist die Spin-Gitter Relaxationszeit, mit der die Energie des Spinsystems auf das Gitter, das als Wärmebad fungiert, übertragen wird.

In der Regel betrachtet man Gl. 2.18 in einem Koordinatensystem, das mit der Kreisfrequenz ω_{ref} um die z-Achse rotiert, so dass \vec{B}_1 statisch wird.

Im stationären Fall $\dot{\vec{M}} = (0, 0, 0)$ kann man Gl. 2.18 analytisch lösen [64]:

$$\vec{M}(\Delta\omega) = \frac{M_0}{\frac{1}{T_2^2} + \Delta\omega^2 + \omega_1^2 \frac{T_1}{T_2}} (\Delta\omega \cdot \omega_1, \omega_1/T_2, T_2^{-2} + \Delta\omega^2) \quad (2.19)$$

Dabei ist $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{ref}$. Dieser Fall tritt bei „Continuous Wave“ (CW)-NMR und -EPR auf.

2.3 Spin-Gitter Relaxation an paramagnetischen Zentren

Ein Kernspin kann entweder spontan oder stimuliert durch ein Photon, dessen Frequenz dem Energieunterschied zwischen den Energieniveaus entspricht, von einem energetisch höheren in einen energetisch tieferen Energiezustand übergehen.

Tatsächlich sind aber bei Frequenzen im Radiobereich die Wahrscheinlichkeiten für spontane Übergänge so gering, dass man sie unter Normalbedingungen vollkommen vernachlässigen kann [68]. Bei NMR-Experimenten kann man daher davon ausgehen, dass die Magnetisierung ausschließlich durch stimulierte Emission zerfällt. Die Photonen mit Frequenz im Larmorbereich entstehen dabei durch Bewegung des Kerns relativ zu seiner Umgebung, was zu fluktuierenden Feldern am Kernort führt. Daher besteht ein Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit des Kerns und der Spin-Gitter Relaxationszeit.

Die wichtigsten Wechselwirkungen, die bei der Spin-Gitter Relaxation eine Rolle spielen sind

- die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den Spins von Elektronen
- die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit anderen Kernspins

- die Quadrupolwechselwirkung, soweit der Atomkern ein Quadrupolmoment besitzt

In Ionenkristallen wird die Spin-Gitter Relaxation (s. 2.2) bei Raumtemperatur im Allgemeinen von der Relaxation an paramagnetischen Zentren dominiert. Schon bei kleinsten Konzentrationen überlagert dieser Effekt alle anderen Relaxationsmechanismen.

Die Kernspins wechselwirken mit den Elektronenspins der paramagnetischen Zentren über die Dipol-Dipol-Kopplung. Bei geringen Konzentrationen an paramagnetischen Zentren kann man in guter Näherung davon ausgehen, dass jeder Kernspin mit höchstens einem Elektronenspin wechselwirkt.

Der Hamiltonoperator eines solchen Systems aus einem Kernspin \hat{s} und einem Elektronenspin \hat{S} , die sich außerdem in einem äußeren magnetischen Feld B_0 befinden, kann in einen zeitunabhängigen und einen zeitabhängigen Term aufgespalten werden:

$$H(t) = H_0 + H_D(t) \quad (2.20)$$

Dabei ist $H_0 = \hbar \cdot B_0(\gamma_s s_z + \gamma_S S_z)$ der Hamiltonoperator des ungestörten Systems, wobei γ_s und γ_S die zugehörigen gyromagnetischen Verhältnisse sind. Dies ist der Hamiltonoperator des Systems ohne Wechselwirkung zwischen den Spins. Diese wird als kleine, zeitabhängige Störung mit dem Operator $H_D(t)$ eingeführt. Im Falle einer dipolaren Kopplung zwischen dem Elektronen- und dem Kernspin sieht dieser Term folgendermaßen aus [65, 66]:

$$H_D(t) = \frac{\mu_0 \gamma_s \gamma_S \hbar^2}{4\pi r^3} \left(\hat{s} \cdot \hat{S} - \frac{3(\hat{s} \cdot \vec{r})(\hat{S} \cdot \vec{r})}{r^2} \right) \quad (2.21)$$

Dabei ist nur der Verbindungsvektor \vec{r} zwischen den Spins zeitabhängig. Aufgrund der Symmetrie des Problems ist es sinnvoll, diesen in Kugelkoordinaten auszudrücken.

Für die weitere Behandlung wird H_D in Anlehnung an [65] in ortsabhängige Terme F_j und Spinoperatoren O_j zerlegt, so dass

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_s \gamma_S \hbar^2 \cdot \sum_{j=-2}^2 F_j(\vec{r}) \cdot O_j(\hat{s}, \hat{S}) \quad (2.22)$$

ist, wobei

$$\begin{aligned}
F_0 &= r^{-3}(1 - 3\cos^2(\theta)) \\
F_1 &= r^{-3}\sin(\theta)\cos(\theta)e^{-i\phi} \\
F_2 &= r^{-3}\sin^2(\theta)e^{-2i\phi} \\
O_0 &= s_z S_z - \frac{1}{4}(s^+ S^- + s^- S^+) \\
O_1 &= -\frac{3}{2}(s^+ S_z + s_z S^+) \\
O_2 &= -\frac{3}{4}s^+ S^+
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Dabei gilt $F_{-j} = F_j^*$ und $O_{-j} = O_j^\dagger$. $s^\pm = s_x \pm i s_y$ bedeutet einen Übergang zum höheren (+) bzw. niedrigeren (-) Energieniveau (für S entsprechend).

Die gesamte Dynamik steckt nun in den F_j . Für die F_j kann man Autokorrelationsfunktionen definieren:

$$g_j(\tau) = \langle F_j(t - \tau) F_{j*}(t) \rangle_t \tag{2.24}$$

Über eine Fouriertransformation hängen diese Autokorrelationsfunktionen mit ihren spektralen Dichten zusammen:

$$J_j(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g_j(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \tag{2.25}$$

Die Dynamik des Spinsystems kann durch die der Dichtematrix ϱ ausgedrückt werden. Da die durch H_0 verursachte Larmorpräzision für den Effekt der Spin-Gitter Relaxation nicht relevant ist, wird deren Dynamik im Wechselwirkungsbild¹ behandelt (Index „w“). In diesem Falle gilt [63, 65]:

$$\frac{d\varrho^w}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H_D^w, \varrho^w] \tag{2.26}$$

Diese Differentialgleichung wird nun in 2. Ordnung näherungsweise gelöst durch

$$\begin{aligned}
\varrho_{(2)}^w(t) &= \varrho_{(1)}^w - \frac{i}{\hbar} \int_0^t [H_D^w(\tau), \varrho_{(1)}^w] d\tau \quad \text{mit} \\
\varrho_{(1)}^w(t) &= \varrho_{(0)}^w - \frac{i}{\hbar} \int_0^t [H_D^w(\tau), \varrho_{(0)}^w] d\tau
\end{aligned} \tag{2.27}$$

¹Das Wechselwirkungsbild entspricht dem rotierenden Koordinatensystem in der klassischen Behandlung.

Dabei bezieht sich $\varrho_{(0)}^w$ im Allgemeinen auf das thermische Gleichgewicht [65]:

$$\varrho_{(0)}^w = \varrho_{(0)} \approx \frac{e^{-H_0/(k_B T)}}{Tr(e^{-H_0/(k_B T)})} \approx \frac{1 + \gamma_s \hbar B_0 s_z / (k_B T)}{2s + 1} \quad (2.28)$$

Mit Hilfe der Dichtematrix ϱ kann man Erwartungswerte $\langle OP \rangle = Tr(OP\varrho)$ von Operatoren OP ausrechnen (s. z.B. [63]). Somit ist es nun möglich, Mastergleichungen für die Erwartungswerte von s_z und S_z und damit für die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem aufzustellen. Da die Elektronenspins S stark an das Gitter gekoppelt sind, soll hier davon ausgegangen werden, dass sie sich permanent im thermischen Gleichgewicht befinden. Dann gilt [65]

$$\begin{aligned} \langle \dot{s}_z^w \rangle &= Tr(\dot{\varrho}^w s_z) = -\frac{1}{T_1^{loc}} (\langle s_z^w \rangle - \langle s_z^w \rangle_0) \\ \langle \dot{S}_z^w \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2.29)$$

wobei

$$\frac{1}{T_1^{loc}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma_s^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left[\frac{1}{12} J_0(\omega_s - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1(\omega_s) + \frac{3}{4} J_2(\omega_s + \omega_S) \right] \quad (2.30)$$

die Rate ist, mit der die Kernspins relaxieren, die in direkter Wechselwirkung mit einem Elektronenspin stehen.

Im Falle einer exponentiellen Autokorrelationsfunktion $g_j(t) = F_j(0)^2 \cdot e^{-|t|/\tau_C}$ sind die spektralen Dichten $J_j(\omega) = F_j(0)^2 \frac{2\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2}$. Da $\omega_S \gg \omega_s$ können die Terme mit J_0 und J_2 in Gl. 2.30 vernachlässigt werden, solange $\omega_S \tau_C \gg 1$

Somit erhält man in Übereinstimmung mit [19, 62, 69–71]:

$$\frac{1}{T_1^{loc}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma_s^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{\sin^2(\theta) \cos^2(\theta)}{r^6} \frac{3\tau_C}{1 + \omega_s^2 \tau_C^2} \quad (2.31)$$

Im Falle eines Pulvers² kann man Gl. 2.31 über alle Orientierungen mitteln und erhält:

$$\frac{1}{T_1^{loc}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{2}{5} \gamma_s^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{\tau_C}{1 + \omega_s^2 \tau_C^2} := C_{DD} \cdot r^{-6} \quad (2.32)$$

Da $(T_1^{loc})^{-1} \propto r^{-6}$ ist, können sich paramagnetische Zentren praktisch nur auf die Relaxationsraten der Kernspins in ihrer nächsten Umgebung direkt auswirken.

²Im Falle eines Kristalls muss man über alle auftretenden Orientierungen mitteln. Die isotrope Mittelung gilt dann nur näherungsweise.

Aufgrund von Spindiffusion erstreckt sich ihre indirekte Wirkung allerdings weit darüber hinaus.

Spindiffusion ist auf Spinflip-Prozesse zurückzuführen: Zwei dipolar gekoppelte Spins mit entgegengesetzter Orientierung können diese austauschen. Dies ist die Aussage des 2. Terms in Gl. 2.24. Allerdings ist ein solcher Spinflip-Prozess nur bei gleichartigen Spins energieerhaltend.

Auf diese Art und Weise kann Magnetisierung über das Gitter diffundieren, ohne dass damit auch gleichzeitig ein Teilchentransport verbunden wäre. Im hier behandelten Fall breitet sich Kernspinmagnetisierung, die sich durch Relaxation an den paramagnetischen Zentren aufgebaut hat, über das Gitter aus.

In unmittelbarer Nähe der paramagnetischen Zentren (bis zum Abstand r_b) beeinflussen diese das Magnetfeld allerdings so stark, dass Spinflips nicht mehr energieerhaltend sind und daher unterdrückt werden. Nach [70] gilt für Spin 1/2 Teilchen:

$$r_b \approx d_s \sqrt[4]{\frac{3\mu_e}{\mu_n}} \quad (2.33)$$

wobei d_s der Abstand zwischen Kernspins ist und μ_e sowie μ_n die magnetischen Momente des paramagnetischen Zentrums, bzw. des Kerns³ sind.

Natürlich ist das in Wirklichkeit keine scharfe Grenze, da nicht energieerhaltende Spinflips durch das Phononenspektrum des Kristalls angeregt werden können. Für solche Prozesse wäre aber eher die Zeitskala von T_1 relevant als die von T_2 . Da in Festkörpern $T_2 \ll T_1$ gilt, ist dann aber der Spindiffusionskoeffizient (s. Gl. 2.35) stark reduziert.

Wie Teilchendiffusion, so kann man auch Spindiffusion durch eine Diffusionsgleichung [19, 69, 70] beschreiben:

$$\left(\dot{M}_z\right)_{Diff} = D_S \cdot \nabla^2 M_z \quad (2.34)$$

Dabei ist D_S die Spindiffusionskonstante. Für ein einfach kubisches Gitter mit Gitterkonstante d_g kann man D_S mit

$$D_S \approx \frac{d_g^2}{50T_2} \quad (2.35)$$

abschätzen [19, 70].

³ $\mu_e = 9,28477 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$, $\mu_n(^{19}\text{F}) = 6,61 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$, $\mu_n(^7\text{Li}) = 2,45 \cdot 10^{-26} \text{ J/T}$ [64]

Durch Kombination von Gl. 2.32, 2.13, 2.11 und 2.34 erhält man

$$\dot{M}_z = D_S \nabla^2 M_z - C_{DD} (M_z - \chi B_0) r^{-6} \quad (2.36)$$

Im stationären Fall $\dot{M}_z = 0$, d.h. dass soviel Magnetisierung durch Diffusion nach außen abgeführt wird wie an den jeweiligen paramagnetischen Zentren entsteht⁴, ist diese Differentialgleichung analytisch lösbar. Mit den Randbedingungen $\left[\frac{\delta M_z(r)}{\delta r} \right]_{r=r_b} = 0$ (keine Spindiffusion für $r < r_b$) und $M_z(R_e) = M_1$ hat diese Differentialgleichung die Lösung [71]:

$$M_z(r) = \chi B_0 - (\chi B_0 - M_1) \sqrt{R_e/r} \cdot \left(\frac{j_{1/4}(\frac{\beta^2}{2r^2}) K_{3/4}(\delta) + j_{-3/4}(\delta) K_{1/4}(\frac{\beta^2}{2r^2})}{j_{1/4}(\Delta) K_{3/4}(\delta) + j_{-3/4}(\delta) K_{1/4}(\Delta)} \right) \quad (2.37)$$

Dabei ist n_e die Konzentration an paramagnetischen Zentren, $R_e = \sqrt[3]{3/(4\pi n_e)}$ ist die Hälfte des mittleren Abstandes zwischen ihnen und

$$\beta = \sqrt[4]{C_{DD}/D_S} \quad (2.38)$$

ist ein Maß dafür, wie stark die Spin-Gitter Relaxation diffusionslimitiert ist, mit der Dimension einer Länge.

Der zweite Term in Gl. 2.37 ist in Form von modifizierten Besselfunktionen

$$j_{\pm\nu}(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(z/2)^{\pm\nu+2m}}{\Gamma(\pm\nu+m+1) \cdot m!} \quad (2.39)$$

mit Gammafunktion $\Gamma(y) = \int_0^{\infty} x^{y-1} e^{-x} dx$ und

$$K_{\nu}(z) = K_{-\nu}(z) = \frac{\pi}{2} \frac{(j_{-\nu}(z) - j_{\nu}(z))}{\sin(\pi\nu)} \quad (2.40)$$

ausgedrückt. Die Argumente $\delta = \frac{1}{2}(\beta/r_b)^2$ und $\Delta = \frac{1}{2}(\beta/R_e)^2$ ergeben sich aus den Randbedingungen.

Unter der Annahme, dass keine Magnetisierung aus der Sphäre mit Radius R_e um das paramagnetische Zentrum heraus diffundiert⁵, gilt

$$4\pi \int_{r_b}^{R_e} \dot{M}_z r^2 dr = 4\pi \int_{r_b}^{R_e} (\chi B_0 - M_z(r, t)) \frac{C_{DD}}{r^6} r^2 dr \quad (2.41)$$

⁴Solange $T_1^{loc} \ll T_1$ sollte sich dieses Gleichgewicht bereits nach kürzester Zeit eingestellt haben.

⁵Diese Näherung ist bei niedrigen Konzentrationen an paramagnetischen Zentren sinnvoll.

In Gleichung 2.41 tritt kein Diffusionsterm auf, weil dieser unter einer solchen Annahme nur zur Umverteilung innerhalb der Sphäre und nicht zur Veränderung des Integrals beitragen kann.

Da der Diffusionsterm weggefallen ist, kann man ein exponentielles Verhalten für das Integral über die Magnetisierung annehmen, d.h. zusammen mit Gleichung 2.41:

$$4\pi \int_{r_b}^{R_e} (\chi B_0 - M_z(r, t)) \frac{C_{DD}}{r^6} r^2 dr = \frac{4\pi}{T_1} \int_{r_b}^{R_e} (\chi B_0 - M_z(r, t)) r^2 dr \quad (2.42)$$

Außerdem gilt nach [71] (vgl. 1. Ficksches Gesetz):

$$4\pi \int_{r_b}^{R_e} (\chi B_0 - M_z(r, t)) \frac{C_{DD}}{r^6} r^2 dr = 4\pi R_e^2 D_S \left(\frac{dM_z}{dr} \right)_{R_e} \quad (2.43)$$

Damit erhält man zusammen mit Gleichung 2.41 und 2.43 für die Spin-Gitter Relaxationsrate den Ausdruck:

$$T_1^{-1} = \frac{R_e^2 D_S \left(\frac{dM_z}{dr} \right)_{R_e}}{\int_b^{R_e} (\chi B_0 - M_z(r, t)) r^2 dr} \quad (2.44)$$

Einsetzen von Gleichung 2.37 in Gleichung 2.44 liefert [71]:

$$T_1^{-1} = (4\pi \lambda_{GG} n_e D_S \beta^2 / R_e) \cdot \left(\frac{j_{-3/4}(\delta) K_{-3/4}(\Delta) - j_{-3/4}(\Delta) K_{-3/4}(\delta)}{j_{-3/4}(\delta) K_{1/4}(\Delta) + j_{1/4}(\Delta) K_{-3/4}(\delta)} \right) \quad (2.45)$$

Dabei ist

$$\lambda_{GG}^{-1} = \frac{3}{(\chi B_0 - M_1)} \int_{r_b}^{R_e} (\chi B_0 - M_z(r)) r^2 dr \quad (2.46)$$

ein Maßstab für die durchschnittliche Abweichung vom Gleichgewicht verglichen mit der bei $r=R_e$ ⁶.

Gleichung 2.45 kann unter bestimmten Voraussetzungen vereinfacht werden.

⁶In [71] wird die untere Grenze des Integrals in Gleichung 2.46 mit dem Abstand $r_{b0} > r_b$ angesetzt, in dem das Magnetfeld so stark gestört ist, dass die Spins nicht sichtbar zum Signal beitragen. Die Abweichungen im Integral dürften aber minimal sein solange $r_{b0} \ll R_e$.

1) $\mathbf{R}_e > r_b \gg \beta$

Nach [70] ist dies der „schnelle-Diffusions“-Grenzfall. Die Spin-Gitter Relaxationsrate kann in diesem Fall angenähert werden durch:

$$T_1^{-1} \approx \frac{4\pi}{3} \frac{C_{DD}}{r_b^3} n_e \quad (2.47)$$

2) $\mathbf{R}_e \gg \beta \gg r_b$

Dies ist der diffusionslimitierte Fall. Nach [19] gilt dann:

$$T_1^{-1} \approx \frac{8}{3} \pi C_{DD}^{1/4} D_S^{3/4} n_e \quad (2.48)$$

3) $\beta \gg \mathbf{R}_e \gg r_b$

In diesem Fall ist [71]

$$T_1^{-1} \approx \frac{16}{9} \pi^2 n_e^2 C_{DD} (1 + 6R_e^2/\beta^2) \approx 8 \sqrt[3]{\frac{4\pi^4}{3}} D_S^{1/2} C_{DD}^{1/2} n_e^{4/3} \quad (2.49)$$

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Bestrahlung

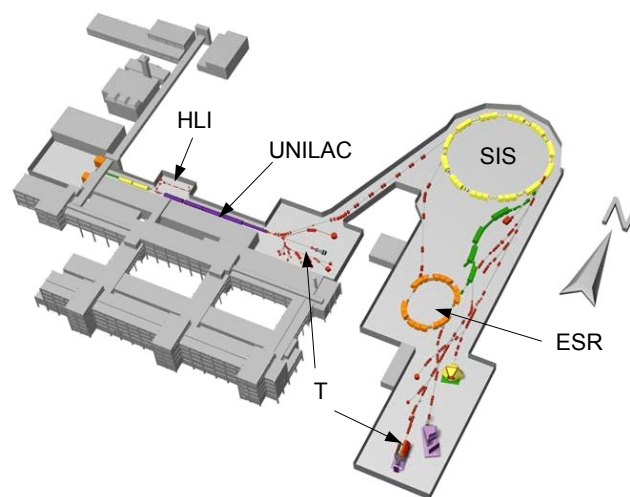


Abbildung 3.1: Überblick über die Anlagen der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) [72]. HLI: Injektor für hoch geladene Ionen ($E = 1.4 \text{ MeV/u}$), UNILAC: Linearbeschleuniger ($E = 3.6 - 13 \text{ MeV/u}$), SIS: Synchrotron ($E = 80 - 2000 \text{ MeV/u}$), ESR: Speicherring für Schwerionen, T: Targetbereiche

Alle Bestrahlungen wurden am Universal Linear ACcelerator (UNILAC) [73] der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) durchgeführt. Sowohl die Justage der Kristalle als auch die Überwachung der Bestrahlung selber wurden von der Materialforschungsgruppe der GSI [21] vorgenommen.

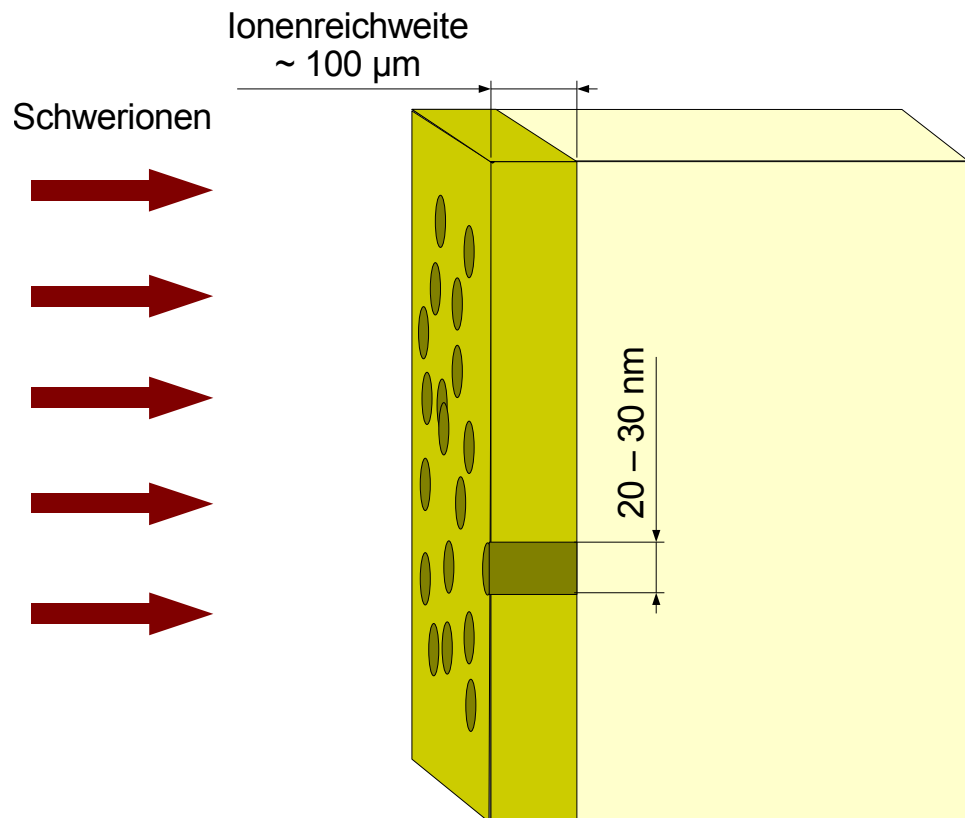


Abbildung 3.2: Bestrahlung der Kristalle.

Der Beschleuniger ist in der Lage, Ionen bis zu 13 MeV/u zu beschleunigen. Der Strahldurchmesser ist mit ca. 5 cm immer wesentlich größer als der Kristall, so dass die Fluenz auf der Kristalloberfläche bis auf ca. 20% homogen ist. Während der Bestrahlung wird der Ionenstrom mittels eines Sekundärelektronen emittierenden Aluminiumfoliendetektors kontinuierlich überwacht. Dieser Detektor wurde mittels eines Faraday Bechers [74] kalibriert. Aus dem Ionenstromverlauf kann die Fluenz mit einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ errechnet werden. Alle Bestrahlungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.2 Optische Absorptionsmessungen

In vielen Fällen hat Kurt Schwartz nach der Bestrahlung mit Hilfe eines UNICAM UV-VIS-Spektrometers die optische Dichte $D = -\lg(I_{opt}(\Delta x)/I_{opt}(0))$ [59] der bestrahlten Kristalle im Wellenlängenbereich 200 - 800 nm gemessen.

Dabei sind $I_{opt}(0)$ und $I_{opt}(\Delta x)$ die Intensität des Strahls vor und nach der Durchquerung der Probe. Verschiedene optische Zentren wie F- und F_n -Zentren sowie Kolloide haben charakteristische Absorptionsbande.

Mit Hilfe der Smakula-Dexter Formel [75] kann man in vielen Fällen die Anzahl der jeweiligen Zentren N_Z (z. B. F- oder F_2 -Zentren) pro bestrahlter Flächeneinheit a aus der optischen Dichte bestimmen:

$$N_Z = \frac{9}{2} \frac{n_{opt}}{2(2 + n_{opt}^2)^2} \frac{m_e c}{e^2} \frac{\Delta\nu}{f \cdot \Delta x \cdot a} D \quad (3.1)$$

Dabei ist n der Brechungsindex, m_e und e sind Masse und Ladung des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, f die Oszillatorstärke, $\Delta\nu$ die volle Breite bei der Hälfte des Maximalwerts der Absorptionslinie und Δx die Dicke des Kristalls.

Daraus wurde die Zentrenkonzentration $n_Z = N_Z/R_I$ in erster Näherung berechnet, wobei angenommen wurde, dass n_Z innerhalb der Ionenreichweite R_I konstant und außerhalb Null sei.

3.3 Elektronenspinresonanzmessungen

Klaus-Peter Dinse und Peter Jakes haben an einigen mit Xe-Ionen bestrahlten Lithiumfluorid-Kristallen Elektronenspinresonanzmessungen (EPR) [76] durchgeführt. Diese Messungen wurden an einem kommerziellem X-Band Spektrometer (Bruker ESP 300 E) durchgeführt, das mit einer rechteckigen Kavität und einen Heliumdurchflußkryostaten ausgerüstet ist.

Aus den X-Band-CW-EPR-Experimenten (9,4 GHz), die jeweils bei 100 K und 300 K durchgeführt wurden, wurde die integrierte paramagnetische Suszeptilität und daraus die totale Konzentration an paramagnetischen Zentren gewonnen.

Für diese Auswertung wurden die EPR-Spektren hintergrundkorrigiert. Als Referenz für die Berechnung der Spinkonzentration diente MnO .

Um zu überprüfen, ob weitere spektrale Beiträge vorhanden sind, die man in den X-Band-Spektren nicht erkennen kann, wurden außerdem noch Hochfeld (14.5 T) EPR-Spektren aufgenommen.

Die Hochfeld-EPR-Experimente wurden am Durchgangs-EPR-Spektrometer des National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) [77] durchgeführt. In diesem Spektrometer wird die Probe in einem Mikrowellenstrahl mit einem Durchmesser von 6 mm angebracht. Resonanzabsorption durch paramagnetische Zentren wird mit Hilfe eines Bolometers detektiert. Das magnetische Feld wird durch einen supraleitenden Magneten erzeugt und kann zwischen 0 und 15 T eingestellt werden. Außerdem kann das Feld mit Hilfe einer zusätzlichen supraleitenden Sweep-Spule in einem engen Feldbereich feinjustiert werden. Da hier keine Referenzmessung durchgeführt wurde, konnten die Hochfeld-EPR-Spektren nicht zur Berechnung der Anzahl der paramagnetischen Zentren verwendet werden. Relative Änderungen der Zentrenzahl können aber innerhalb einer Fehlertoleranz von $\pm 30\%$ zuverlässig beobachtet werden, da alle Proben in etwa die gleiche Größe hatten und an der selben Stelle angebracht wurden. Die Probe befindet sich in einem Heliumdurchflußkryostaten mit einem Temperaturbereich von 4 - 300 K.

3.4 Mikrobildgebung

3.4.1 Versuchsaufbau

Die orts aufgelösten Relaxationsmessungen wurden an einem NMR-Spektrometer durchgeführt, das normalerweise für Statische FeldGradienten (SFG) Diffusionsmessungen [78] verwendet wird. Dieses Spektrometer wurde zuletzt noch für die Untersuchung von Diffusion in dünnen Schichten mit einem Positioniersystem ausgestattet [20].

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.4 skizziert. Der supraleitende Gradientenmagnet ist eine Spezialanfertigung der Firma Magnex (im weiteren als „Magnex-Grad“ bezeichnet). Das Feldprofil dieses Magneten ist in Abbildung 3.3 gegeben. Er besteht aus mehreren ineinander geschachtelten Anti-Helmholtz-artigen supraleitenden Spulen, die in ihrem Mittelpunkt einen magnetischen Feldgradienten von 180 T/m erzeugen. Wie aus Abbildung 3.3 hervorgeht, sind im Bereich der höchsten Feldgradienten um $z = 0$ die Linien gleicher Feldstärke stark gekrümmt. Da gekrümmte Feldlinien Bildgebungsartefakte erzeugen (s. Abschnitt 3.4.5) wurden die orts aufgelösten NMR-Messungen nicht dort, sondern im Streufeld des Magneten bei $z = 97$ mm durchgeführt. Dort sind die Isofeldlinien flach bei einem Feld von 3.8 T und einem Gradienten von 74 T/m.

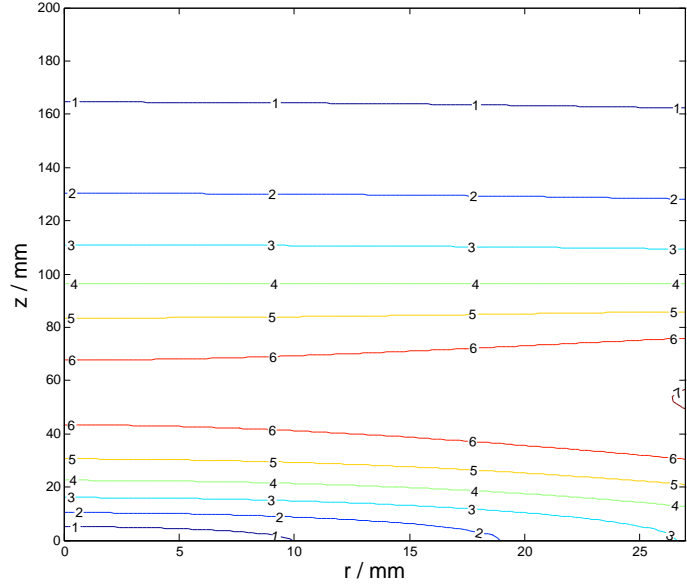
Mit Hilfe des Positioniersystems kann der gesamte Probenkopf und mit ihm die Probe in vertikaler Richtung verschoben werden. Dabei können Positionen mit einer Genauigkeit von $2\text{ }\mu\text{m}$ reproduziert werden. Bei Langzeitmessungen sinkt diese Genauigkeit aufgrund von thermischer Ausdehnung auf ca. $10\text{ }\mu\text{m}$.

Die Motorsteuerung arbeitet unabhängig von der Pulsarte, so dass der Bewegungsablauf nicht exakt mit der Pulsfolge synchronisiert werden kann. Die Fahrzeit kann lediglich grob abgeschätzt und nachträglich gemessen werden.

Der Steuerrechner wird mit dem Spektrometerkontrollprogramm Darmstadt Magnetic Resonance Instrument Software (DAMARIS) [79] betrieben. Experimente können darin flexibel in der Skriptsprache Python [80] definiert werden.

Sowohl Frequenz als auch Phase können über das Steuerprogramm während des Experimentes variiert werden. Eine ebenfalls implementierte Pulsformungseinheit wurde für die hier beschriebenen Experimente nicht benutzt. Stattdessen wurde die Eingangsspannung des Leistungsverstärkers mit einem manuell einstellbaren Abschwächer angepasst.

Abbildung 3.3: Berechnetes Feldprofil des supraleitenden Gradientenmagneten „MagnexGrad“ in Zylinderkoordinaten. Dabei ist r der Radius und z der vertikale Abstand vom Mittelpunkt des Magneten. Eingezeichnet sind die Linien gleicher Feldstärke, wobei diese in T angegeben wird. Für die Feldwerte B bei $z < 0$ gilt $B(-z) = -B(z)$.



Das Signal wird sowohl vom Vorverstärker, der gleich am Richtkoppler angeschlossen ist, als auch (in der hier verwendeten Konfiguration) noch mal vor der Quadraturdetektion im Empfänger verstärkt. Nach der Quadraturdetektion werden Real- und Imaginärteil tiefpassgefiltert (Grenzfrequenz bei allen hier beschriebenen Experimenten 300 kHz).

Die Probe ist nicht temperierbar. Die Messungen fanden daher bei Raumtemperatur statt ($23\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$, während einer Messung schwankte die Temperatur aber nie um mehr als 2 °C).

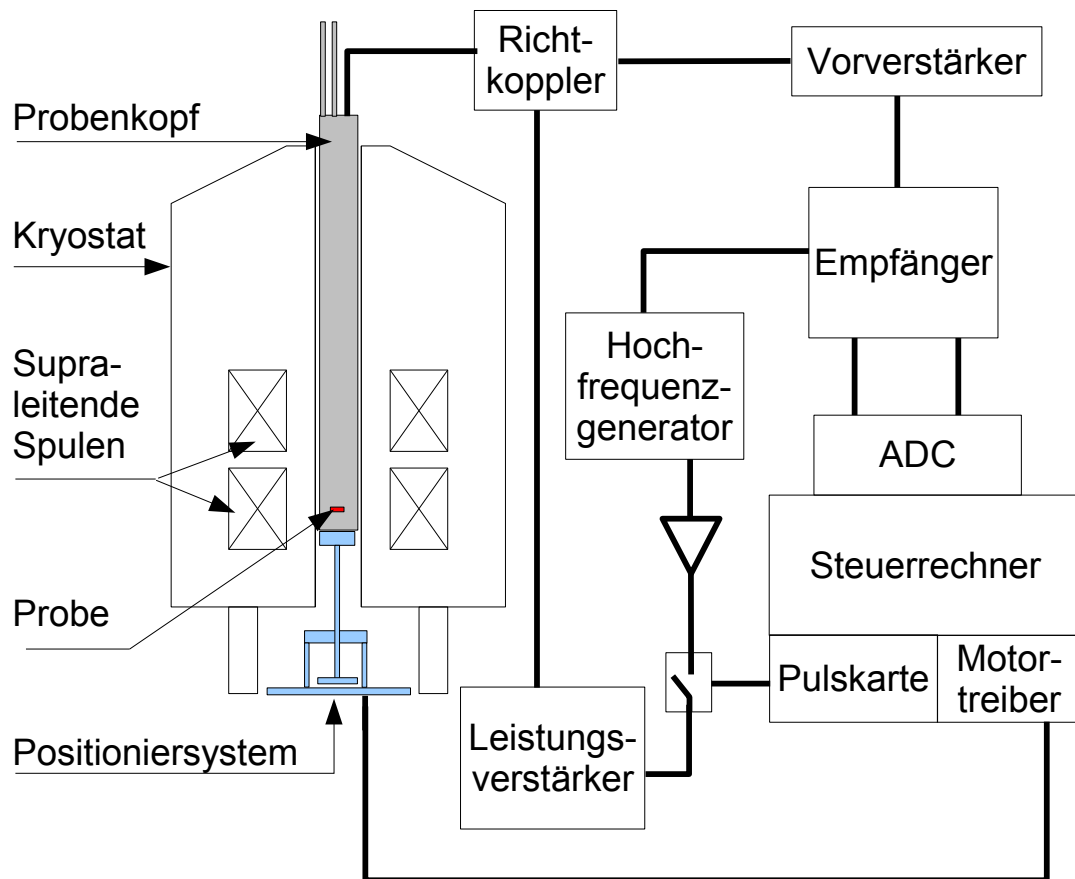


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau

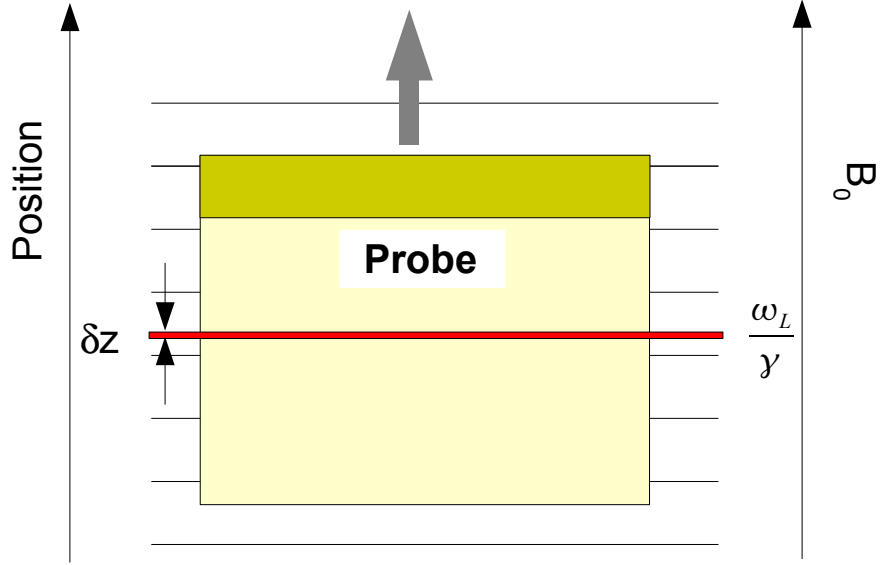


Abbildung 3.5: Bewegung der Probe im magnetischen Feld B_0 . Der Pfeil deutet die Bewegungsrichtung an. Die horizontalen Linien symbolisieren die Linien gleicher Feldstärke. Die angeregte Schicht bleibt an der Stelle, die der Referenzfrequenz ω_{ref} entspricht.

3.4.2 Ortsaufgelöste Spin-Gitter Relaxationsratenprofile

In einem magnetischen Feldgradienten G regt ein rechteckiger Hochfrequenzpuls der Länge t_p eine näherungsweise Sinc-förmige Schicht mit einer Nullstelle bei $\delta z = \frac{1}{\gamma G t_p}$ an. Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen T_1^{-1} -Messungen betrug $\delta z = 5 \mu\text{m} \dots 8 \mu\text{m}$, was Pulslängen von $60 \mu\text{s}$ und $45 \mu\text{s}$ entspricht.

Die Position dieser angeregten Schicht hängt nur von dem Feldprofil und der eingestrahlten Referenzfrequenz ab und ist fest. Wird nun die Probe verschoben, so wandert die angeregte Schicht über die Probe (veranschaulicht in Abbildung 3.5). Auf diese Art und Weise erhält man ortsaufgelöste Signalintensitätsprofile, die proportional zur Anzahl der resonanten Spins in der Probe sind.

Mit Hilfe einer Sättigungspulsfolge [68] werden diese Signalintensitätsprofile zusätzlich relaxationsgewichtet. Die Pulsfolge ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Zunächst wird die Magnetisierung durch die Sättigungspulsfolge zerstört.

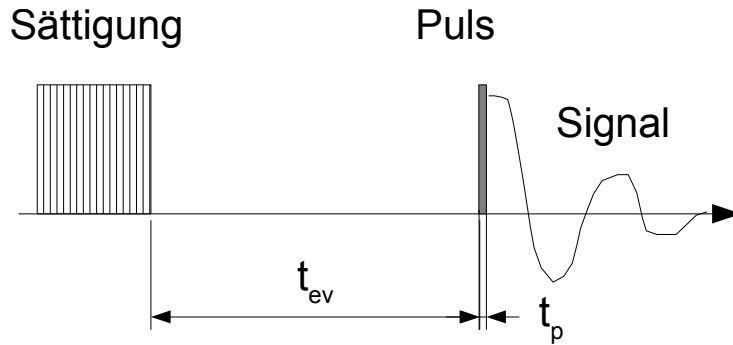


Abbildung 3.6: Pulssequenz, die für die orts aufgelösten NMR-Messungen verwendet wird. Zunächst wird die Magnetisierung durch eine Folge von acht Pulsen zerstört. Nach der Evolutionszeit t_{ev} wird nach einem weiteren Puls der FID detektiert.

Nach der Evolutionszeit t_{ev} wird der aktuelle Wert der Kernmagnetisierung, die gegen ihren Gleichgewichtswert relaxiert, ausgelesen. Dazu wird das Signal vom Free Induction Decay (FID) nach einem 90° Puls detektiert¹.

Aufgrund der geringen Anregungsbreite ist die Zerfallszeitkonstante des FIDs

$$T_2^* = \frac{1}{T_2^{-1} + \gamma G \delta z}$$

deutlich länger als die Totzeit des Spektrometers von ca. $6 \mu s$. Wie in Abschnitt 3.5 näher erläutert wird, führt diese Detektionsart zu einer Steigerung der Signalintensität im Vergleich zu einer Detektion von Echos.

In Abbildung 3.7 sind solche Signalintensitätsprofile für unterschiedliche Evolutionszeiten aufgetragen. Darin sieht man, dass nur bei $t_{ev} = 4096$ s das volle Spindichteprofil des rechteckigen Kristalls sichtbar wird. Für $t_{ev} \leq 8$ s sieht man nur den direkt bestrahlten Teil der Probe, in dem die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 verkürzt ist. Aufgrund der relativ hohen Flankenbreite ist die Position der Kristalloberfläche nicht exakt feststellbar. Aus diesem Grund wurde der Positionsnullpunkt $z = 0$ pragmatisch durch die Forderung festgelegt, dass die Signalintensität dort ein Viertel ihres Maximums erreicht.

¹Da der Flipwinkel in inhomogenen Feldern nicht wohldefiniert ist, wird hier ein Puls mit der Dauer, die die Signalintensität maximiert, als „ 90° “-Puls bezeichnet.

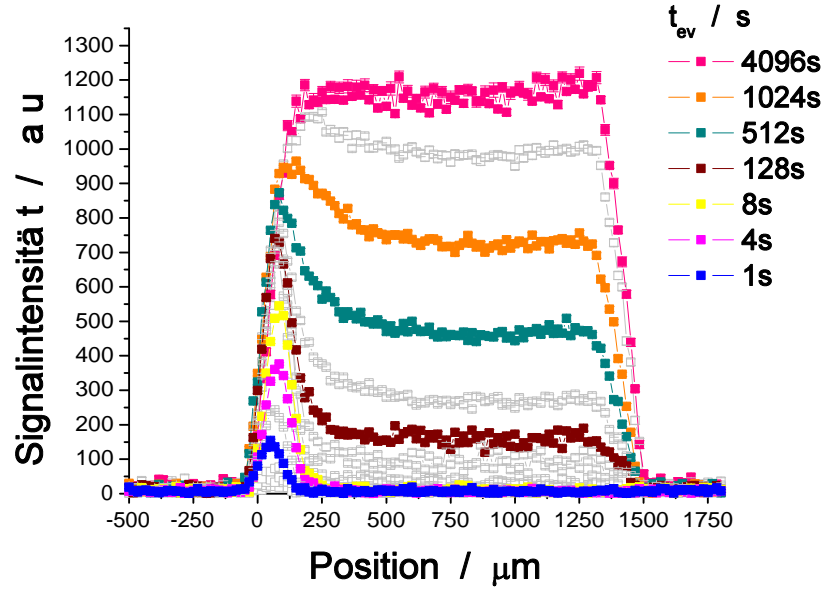


Abbildung 3.7: ^{19}F -Signalintensitätsprofile eines mit ^{130}Xe -Ionen ($E = 1,44 \text{ GeV}$, $\Phi = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls für verschiedene Evolutionszeiten t_{ev} (vgl. Abbildung 3.6).

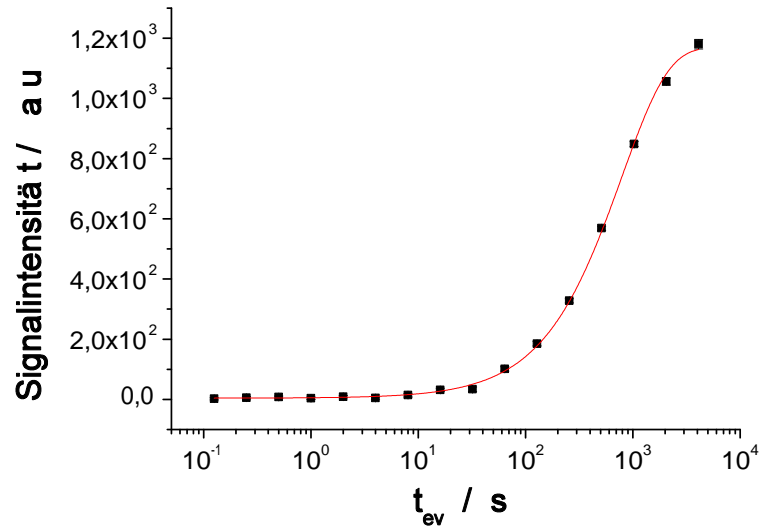


Abbildung 3.8: Signalintensitäten bei der Position $z = 280 \text{ } \mu\text{m}$. Die durchgezogene Kurve ist ein exponentieller Fit der Form $u(t_{ev}) = u_0(1 - e^{-t_{ev}/T_1}) + u_N$ mit $T_1 = (799 \pm 19)\text{s}$.

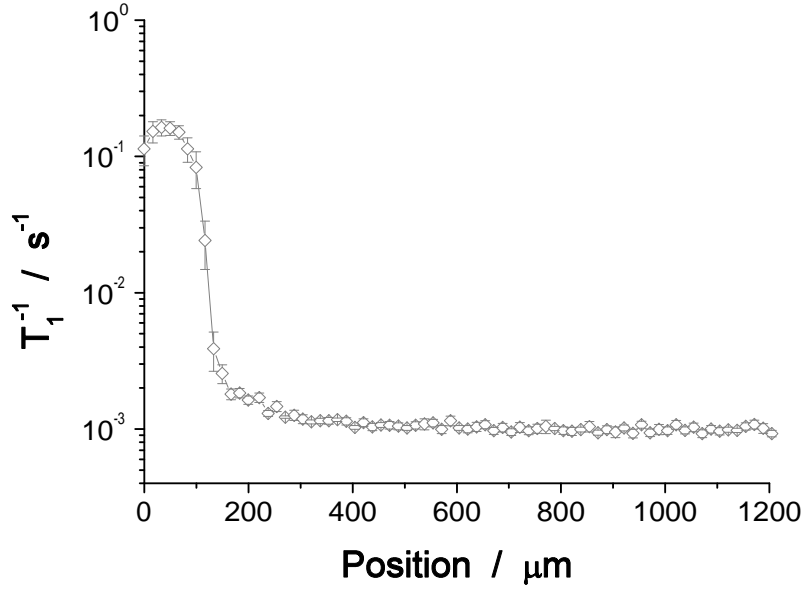


Abbildung 3.9: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Relaxationsratenprofil eines mit ^{130}Xe -Ionen ($E = 1,44 \text{ GeV}$, $\Phi = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls.

Wie in Abbildung 3.8 demonstriert, kann man T_1 an jeder Position berechnen, indem man die zugehörigen Signalintensitäten gegen t_{ev} aufträgt und exponentiell fittet.

Auf diese Art und Weise erhält man ein Relaxationsratenprofil. Ein solches Profil ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Eine physikalische Interpretation solcher Profile wird in Abschnitt 4 gegeben.

3.4.3 Ortsaufgelöste Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit

Neben der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 wurde an einem Kristall auch die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 ortsaufgelöst gemessen.

Dazu wurde die Pulsfolge in Abbildung 3.6 durch die in Abbildung 3.10 ersetzt. Zunächst wird auch hier die Magnetisierung durch eine Sättigungspulsfolge zerstört. Dann wird die bei diesem Experiment konstante Evolutionszeit $t_{ev} = 1200 \text{ s}$ abgewartet.

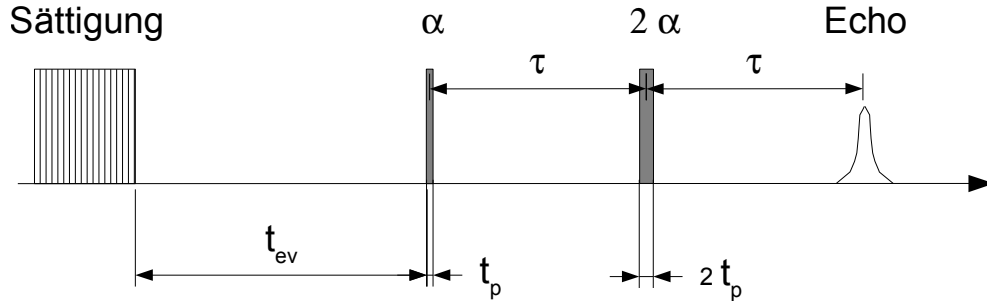
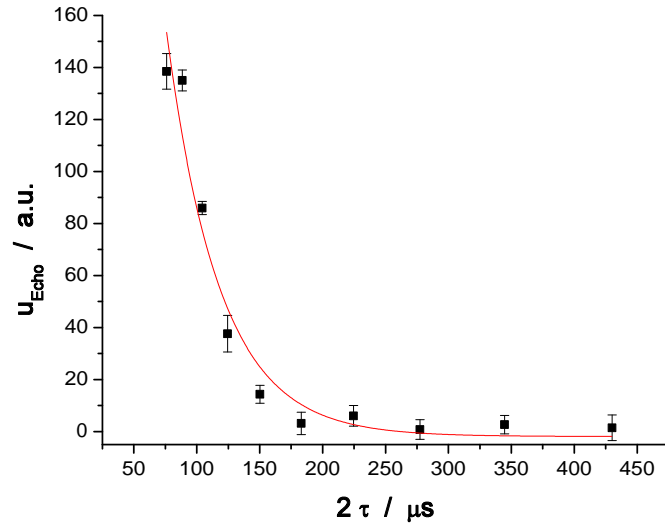


Abbildung 3.10: Pulsfolge zur Messung von Spin-Spin-Relaxationszeiten.

Nach dem somit eine definierte Anfangsmagnetisierung hergestellt wurde, wird eine Hahn-Echosequenz angewandt und das Spinecho detektiert. Die Echozeit τ wird dabei von Experiment zu Experiment variiert. Die Echoamplituden $u_{Echo} \propto e^{-2\tau/T_2}$ fallen mit steigendem τ exponentiell ab (siehe Abbildung 3.11). Ortsauflösung ergibt sich, wie bei der Messung von T_1 -Zeiten, durch die begrenzte angeregte Schichtdicke in dem magnetischen Feldgradienten.

Abbildung 3.11: Echoamplitude u_{Echo} in Abhängigkeit von der Echozeit τ . Dieses Profil wurde an einem mit Kohlenstoffionen ($\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $E = 133 \text{ MeV}$) bestrahlten Lithiumfluorid-Kristall in einer Tiefe von $250 \text{ } \mu\text{m}$ gemessen. Die durchgezogene Linie ist eine monoexponentielle Fitkurve.



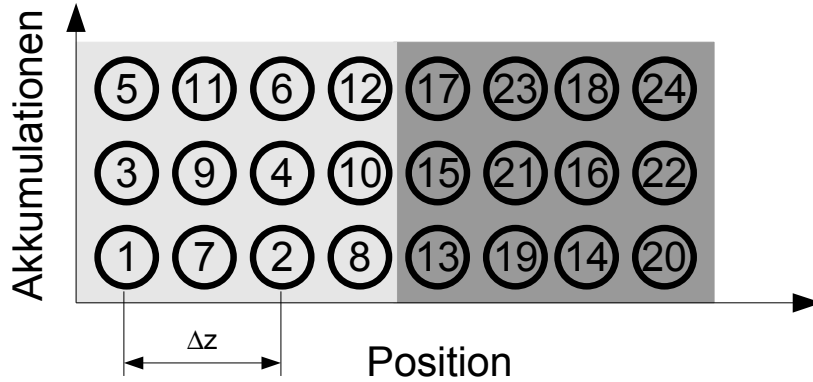


Abbildung 3.12: Angewandtes Samplingschema. Die Nummern geben dabei die zeitliche Reihenfolge der Experimente an. Zunächst wird die Magnetisierung an den ersten zwei Positionen zerstört. Dann wird die Zeit t_{ev} gewartet und danach die Signalintensität (in diesem Beispiel) an der ersten und an der zweiten Position ausgelesen. Danach wird wieder t_{ev} gewartet und die nächste Akkumulation beginnt. In diesem Beispiel wird insgesamt dreimal akkumuliert. Danach wird dieselbe Prozedur an den Zwischenpunkten durchgeführt. Dann kommt der nächste Sektor (dunkel) an die Reihe. Diese Abbildung wurden aus [22] adaptiert.

3.4.4 Samplingschema

Addiert man die Zeiten in Abbildung 3.7 und berücksichtigt man, dass mehrere Akkumulationen notwendig sind, um ein annehmbares Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen, so kommt man schnell auf einen Messzeitbedarf von mehreren Monaten für einen einzigen Kristall. Dies wäre nicht nur unökonomisch, sondern würde auch sehr hohe Anforderungen an die Stabilität des Spektrometers stellen. Aus diesem Grund bestand die Notwendigkeit, die Messzeit drastisch zu reduzieren, damit die Messung orts aufgelöster Relaxationsratenprofile überhaupt praktisch durchführbar wird.

Dazu wurde das Samplingschema in Abbildung 3.12 verwandt. Die Idee besteht darin, bei jeder Akkumulation die Signalintensitäten an mehreren Positionen nacheinander auszulesen, anstatt an jeder einzelnen Position das Signal zu akkumulieren und dabei jedesmal die Evolutionszeit t_{ev} zu warten.

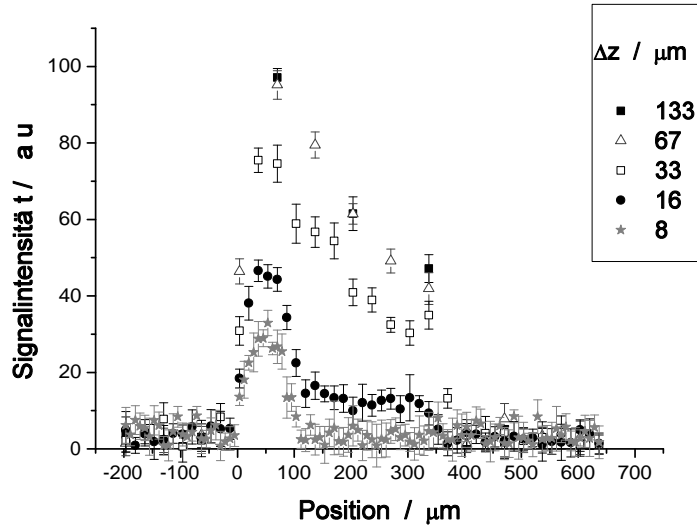


Abbildung 3.13: Signalintensitätsprofile einer bestrahlten Lithiumfluorid-Probe ($E = 2,64$ GeV, $\Phi = 10^{11}$ U/cm²) für mehrere Schrittweiten Δz . In jedem der Fälle wurde 16 mal akkumuliert und die Evolutionszeit betrug 512 s.

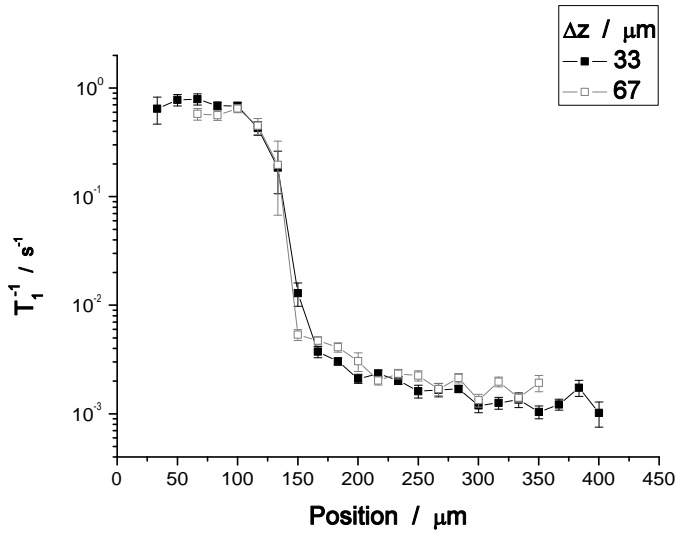


Abbildung 3.14: Ortsaufgelöste Spin-Gitter Relaxationsraten T_1^{-1} derselben Probe für zwei Schrittweiten Δz . Diese Abbildungen wurden aus [22] adaptiert.

Dafür wurde die Pulsfolge in Abbildung 3.6 für lange t_{ev} etwas modifiziert. Vor der ersten Akkumulation wird die Magnetisierung an mehreren Positionen durch eine Sättigungspulsfolge zerstört. Nach der Evolutionszeit wird dann die Signalintensität an denselben Positionen nacheinander ausgelesen und durch eine jeweils nachfolgende Sättigungspulsfolge die Magnetisierung zerstört. Um jeden Einfluss der Pulse auf Nachbarpositionen auszuschließen, wird mit Versatz gemessen, so dass ein ausreichender Abstand sichergestellt ist. Die minimale Distanz zwischen Positionen, an denen direkt nacheinander gemessen werden kann, wurde experimentell ermittelt. Aus Abbildung 3.13 geht hervor, dass bei $\Delta z \leq 33 \mu\text{m}$ die Signalintensität sichtbar abnimmt. Allerdings zeigt Abbildung 3.14, dass sich die Relaxationsraten für $\Delta z = 33 \mu\text{m}$ und $\Delta z = 67 \mu\text{m}$ nicht signifikant unterscheiden.

Dieses Samplingschema funktioniert offensichtlich nur, solange die Evolutionszeit kleiner als die Fahrzeit ist. Um den Anwendungsbereich dieser Methode auszuweiten, wurde die Fahrstrecke in zwei (wie in Abbildung 3.12), vier oder acht Sektoren aufgeteilt.

Außerdem wurde bei langen Evolutionszeiten mit hoher Signalintensität, die Anzahl der Akkumulationen verringert. Insgesamt führt das hier verwendete Samplingschema zu einer Reduktion der Messzeit um typischerweise zwei Größenordnungen, so dass das Relaxationsratenprofil eines Lithiumfluorid-Kristalls in weniger als zwei Tagen aufgenommen werden kann.

3.4.5 Bildgebungsartefakte

Bildgebungsartefakte können mehrere Ursachen haben. Alle führen sie dazu, dass die Flanken der Signalintensitätsprofile $u(z)$ über die Dicke der angeregten Schicht hinaus verbreitert werden. Die Signalintensitätskurven $u(t_{ev})$ an den einzelnen Positionen z bekommen dadurch an der Grenze der Ionenreichweite multiexponentielle Anteile. In Abbildung 3.15 sind diese Artefakte dargestellt:

1. Wenn die Abweichungen, innerhalb deren Positionen reproduziert werden können, nicht geringer sind als die Dicke der angeregten Schicht, so führt das in Abschnitt 3.4.4 beschriebene Samplingschema dazu, dass die Akkumulationen des Signals nicht alle an derselben Stelle durchgeführt werden, sondern um diese Position streuen. Statt der Magnetisierung an der vorgegebenen Position misst man daher einen - im Grenzfall vieler Akkumulationen mit zufälligen Abweichungen - Gauß-gewichteten Mittelwert.
2. Unebenheiten auf der bestrahlten Oberfläche führen zu scharfen Stufen in den Signalintensitätsprofilen $u(z)$. In Abschnitt 3.4.6 wird beschrieben, wie in dieser Arbeit solche Unebenheiten vermieden wurden.

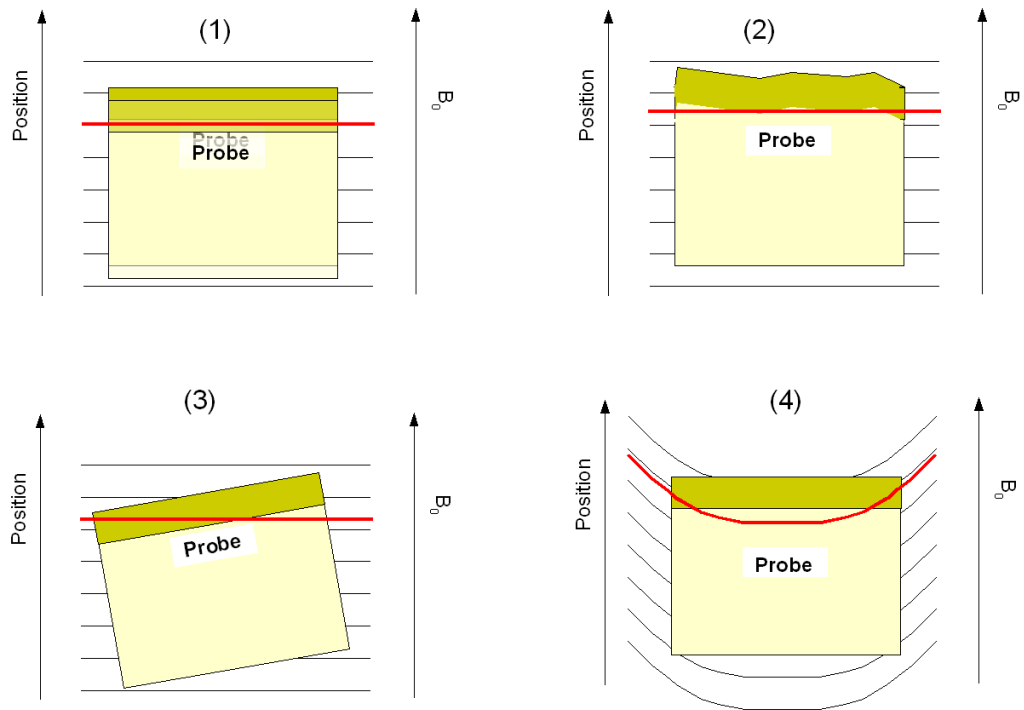


Abbildung 3.15: Ursachen für Bildgebungsartefakte: (1) Positionen nicht reproduzierbar, 2) Unebenheiten auf der bestrahlten Oberfläche, (3) Verkippung, (4) Gekrümmte Feldlinien

3. Eine Verkippung des Kristalls relativ zum magnetischen Feld hat zur Folge, dass die Signalintensität an den Flanken linear zu- oder abnimmt.
4. Auch gekrümmte Feldlinien führen an den Grenzflächen dazu, dass sich Bereiche mit unterschiedlicher Spindichte und Relaxationszeit im angeregten Bereich befinden. Die Flanken der Signalintensitätsprofile $u(z)$ bekommen dadurch (bei homogenen perfekt rechteckigen Proben) dieselbe Krümmung wie die Feldlinien. Dieses Problem wird dadurch umgangen, dass an einer Stelle gemessen wird, an der die Feldlinien eben sind (s. Abschnitt 3.4). Eine alternative Möglichkeit wäre, die Probe so zu formen, dass ihre Form der bekannten Gestalt der Feldlinien entspricht.

3.4.6 Probenpräparation

Die Lithiumfluorid-Kristalle lagen als rechteckiger Einkristall mit einer Kantenlänge von $10 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$ vor. Davon wurden mit Hilfe einer Diamantsäge Scheiben von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Fläche und 1-2 mm Dicke abgeschnitten.

Aus Gründen die im Abschnitt 3.4.5 näher erläutert werden, war es notwendig sicher zu stellen, dass sich auf den bestrahlten Kristalloberflächen keine zu großen Unebenheiten befanden. Da es sich bei den meisten Proben um Einkristalle handelte, war dies bereits sichergestellt, solange die Oberfläche auf einer Kristallebene lag.

Durch die Bearbeitung der Kristalle können allerdings Spaltstufen entstehen, die die Ebenheit der Kristalloberfläche beeinträchtigen. Um auszuschließen, dass Unebenheiten der Kristalloberfläche die Ortsauflösung beeinträchtigen, wurden diese vorher mit Schleifpapier (Korngröße $1 \mu\text{m}$) behandelt. Diese Oberflächenbehandlung wurde von Herrn Fischer (Probenlabor des Instituts für Festkörperphysik (TUD)) vorgenommen.

Spaltstufen können gut mit Hilfe eines Lichtmikroskops erkannt werden, weil an ihnen Licht reflektiert wird. Nach der Behandlung mit Schleifpapier wurde auf diese Weise sichergestellt, dass auf der Kristalloberfläche keine Spaltstufen mehr sichtbar waren.

Gleichfalls zur Vermeidung von Bildartefakten muss die Probe exakt parallel zu den magnetischen Feldlinien ausgerichtet werden.

Die Probe wird direkt auf ein $150 \mu\text{m}$ dickes Glasplättchen gelegt und mit etwas Klebstoff an den Rändern fixiert.

Wie in Abbildung 3.16 skizziert, wird die Probe mit einer Glasmatrix umgeben und darum eine flache Spule gewickelt. Diese liegt direkt auf der Spulenplatte auf, so dass die Probe relativ zum Probenkopf gerade ausgerichtet ist. Der Probenkopf ist so gebaut, dass er sehr wenig Spiel innerhalb der Raumtemperaturbohrung des Magneten hat.

Die Hochfrequenzspulen waren alle so ausgelegt, dass sie eine Induktivität L von ca. $0,2 \mu\text{H}$ hatten, so dass sich mit ihnen der Schwingkreis in Abbildung 3.17 gut abstimmen ließ. Die Anzahl der Windungen N lässt sich unter Vernachlässigung von Randeffekten mit der Formel $N = \sqrt{\frac{Ll}{\mu_0 b \cdot h}}$ (s. Abschnitt 3.5) berechnen, wobei l die Länge der Spule, b ihre Breite und h die Dicke ist.

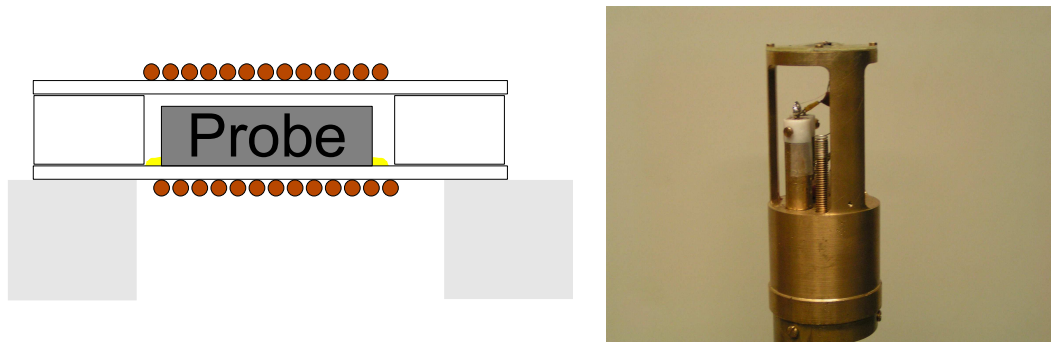


Abbildung 3.16: Links: Längsschnitt durch die flache Hochfrequenzspule (Windungen durch rote Kreise angedeutet) mit eingebetteter Probe (grau). Die umgebende Glasmatrix (farblos) dient der Stabilisierung. Die Flecken an den Seiten der Probe stellen Klebstoff dar. Die Glasmatrix liegt direkt auf der Spulenplatte (hellgrau) des Probenkopfes auf. Rechts: Probenkopf. Die Spulenplatte ist im Bild ganz oben.

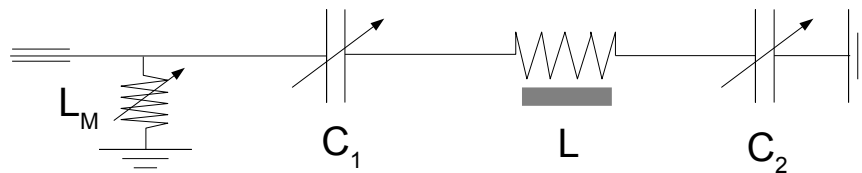


Abbildung 3.17: Aufbau des Schwingkreises. Dabei ist L_M die Induktivität der Matching-Spule, C_1 und C_2 sind einstellbare Kondensatoren und L ist die Induktivität der Hochfrequenzspule, die die Probe enthält.

3.5 Flache Hochfrequenzspulen in der statischen Feldgradienten-NMR

3.5.1 Einleitung

Magnetische Feldgradienten finden vor allem in zwei Arten von NMR-Experimenten Verwendung: Die ältere Anwendung ist die Messung von Diffusionskoeffizienten, wobei man sich zu Nutze macht, dass Diffusion zu einer Dämpfung der Echoamplituden führt [65]. Dabei finden sowohl statische (SFG) [65] als auch gepulste Feldgradienten (PFG) [65] Verwendung. Seit Ende der 1970er Jahre werden magnetische Feldgradienten außerdem dazu verwendet, Ortsauflösung zu erzielen. Zunächst wurde eindimensionale Bildgebung im Streufeld von NMR-Magneten durchgeführt [81]. Dann fanden auch gepulste Gradienten für ein-, zwei-, und dreidimensionale orts aufgelöste NMR-Experimente Verwendung [65].

Sowohl SFG- als auch PFG-NMR haben Vor- und Nachteile. In der SFG-NMR sind höhere Gradienten erreichbar. Während die höchsten erzielten gepulsten Gradienten bei 50 T/m [82] liegen, erreichen statische Feldgradienten bis zu 180 T/m [78]. Im Falle von Diffusionsmessungen verringert ein hoher Gradient den Einfluss von Konkurrenzprozessen, insbesondere von Spin-Spin Relaxation. Außerdem beschränkt die Einschaltzeit der Gradienten von typischerweise mehreren hundert Mikrosekunden die PFG-NMR auf Proben mit relativ langem T_2 , d. h. im wesentlichen auf Flüssigkeiten. Diffusion in Festkörpern, die im Allgemeinen eine kurze Spin-Spin Relaxationszeit T_2 und einen niedrigen Diffusionskoeffizienten besitzen, kann fast ausschließlich mit SFG-NMR gemessen werden.

Bei NMR-Bildgebung erlauben höhere Gradienten eine bessere Ortsauflösung. Gepulste Feldgradienten haben allerdings den Vorteil, dass außer einer Frequenz- auch eine Phasenkodierung möglich ist. Zudem erlauben gepulste Feldgradienten im Falle von Diffusionsmessungen und phasenkodierter Bildgebung das Signal im homogenen Feld zu detektieren. Bei hohen Gradienten führt dies zu einem um Größenordnungen besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR).

Ziel der in diesem Unterkapitel beschriebenen Arbeit ist es aufzuzeigen, wie man durch die Verwendung von flachen Hochfrequenzspulen das SNR auch in der SFG-NMR erhöhen kann. Flache Hochfrequenzspulen werden bereits in der NMR-Spektroskopie verwendet [83,84], hier sollen sie aber eine Anwendung in der SFG-NMR finden.

Der Grund für das niedrigere SNR in der SFG-NMR ist, dass nur ein kleiner Teil der Probe angeregt wird. Aus diesem Grund ist es nahe liegend, den Füllfaktor zu verbessern, indem man flache Hochfrequenzspulen verwendet, die möglichst nur die angeregte Schicht enthalten.

Da man außer dem Füllfaktor aber auch noch das Hochfrequenzfeld und die Induktivität der Spule verändert, wenn man eine solenoide durch eine flache Spule ersetzt, soll das Füllfaktorkonzept hier nicht verwendet werden. In Abschnitt 3.5.2 wird eine Formel für die Berechnung von NMR-Signalen hergeleitet.

Diese Studie über Flachspulen in der SFG-NMR besteht sowohl aus einem theoretischen als auch einem experimentellen Anteil. Im Abschnitt 3.5.3 werden die Experimente beschrieben, deren Ergebnisse dann im Abschnitt 3.5.4 mit berechneten Werten verglichen werden. Außerdem wird dort quantitativ untersucht, in welchem Maße sich die Signalintensität von SFG-NMR-Experimenten durch die Verwendung von flachen Hochfrequenzspulen steigern lässt. Zum Schluss erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und eine Reflexion über neue Möglichkeiten, die das Flachspulenkonzent bietet.

3.5.2 Theorie

Um das NMR-Signal einer flachen Hochfrequenzspule zu errechnen, ist es zunächst erforderlich das Hochfrequenzfeld selber zu kennen. Im Falle, dass die Leiterlänge der Spule kurz ist im Vergleich zur Wellenlänge, so dass die Probe praktisch gleichphasig angeregt wird, kann das Hochfrequenzfeld in der Form $\vec{B}_1(\vec{r}, t) = f(t) \cdot \vec{B}_{stat}(\vec{r})$ geschrieben werden, wobei $f(t)$ eine zeitabhängige Funktion ist und $\vec{B}_{stat}(\vec{r})$ das magnetische Feld, das ein Gleichstrom mit der selben Amplitude wie der Hochfrequenzstrom erzeugen würde. Vernachlässigt man Randeffekte, so kann man $\vec{B}_{stat}(\vec{r})$ einer Rechteckflachspule (siehe Abbildung 3.18) analog zum Fall einer solenoiden Spule mit Hilfe des Ampèreschen Gesetzes berechnen:

$$\oint \vec{B}_{stat} \cdot d\vec{s} = \mu_0 N I \Rightarrow B_{stat} = \frac{\mu_0 N I}{l} \quad (3.2)$$

Dabei ist μ_0 die magnetische Permeabilität des Vakuums, N die Windungszahl, I der Strom und l die Länge der Spule. Wie in Abbildung 3.19 zu sehen, liegen bei Flachspulengeometrien mit $h \ll l$, b die Abweichungen der nach Formel 3.2 berechneten B_1 -Felder zu solchen, die durch numerische Aufintegration des Biot-Savardschen Gesetzes bestimmt wurden, außerhalb der unmittelbaren Nähe des Randes lediglich im Prozentbereich. Da bei großen h dies aber nicht mehr gilt, wurde für die Signalsimulationen in Abschnitt 3.5.4 das B_1 -Feld mit Hilfe des Biot-Savartschen Gesetzes berechnet:

$$\vec{B}_{stat} = \frac{\mu_0 I}{4 \pi} \oint \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \times d\vec{s}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \quad (3.3)$$

Aber auch in diesem Fall wurde das Feld innerhalb der Hochfrequenzspule durch das im Mittelpunkt der Spule angenähert.

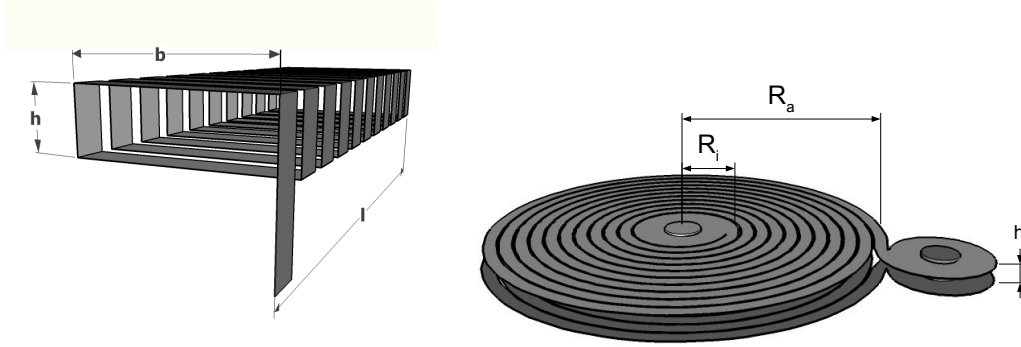


Abbildung 3.18: Skizze einer Rechteckflachspule (links) und einer Spiralfachspule (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier nur die stromführenden Teile dargestellt. Sämtliche Elemente, die der mechanischen Stabilisierung der Spulen dienen, wurden weggelassen.

Die Induktivität L der Rechteckflachspule kann man - wieder unter Vernachlässigung von Randeffekten- folgendermaßen berechnen:

$$L \approx \mu_0 b h \frac{N^2}{l} \quad (3.4)$$

Diese Näherungsformel liefert allerdings ebenfalls nur für kleine h richtige Ergebnisse. Allgemein gültig ist dagegen:

$$L = \frac{1}{I} \iint \vec{B} d\vec{a} = \frac{1}{I} \oint \vec{A} \cdot d\vec{s} \quad (3.5)$$

wobei $d\vec{a}$ das Flächen- und $d\vec{s}$ das Linienelement sowie \vec{A} das Vektorpotential ist.

Die Induktivität ist im Allgemeinen der begrenzende Faktor, wenn es darum geht, eine Spule in einen Schwingkreis mit gegebener Resonanzfrequenz zu integrieren. Darum soll die Induktivität konstant gehalten werden, wenn Flachspulen mit unterschiedlicher Dicke h verglichen werden. Entsprechend ist nach Gleichung 3.2 und 3.4:

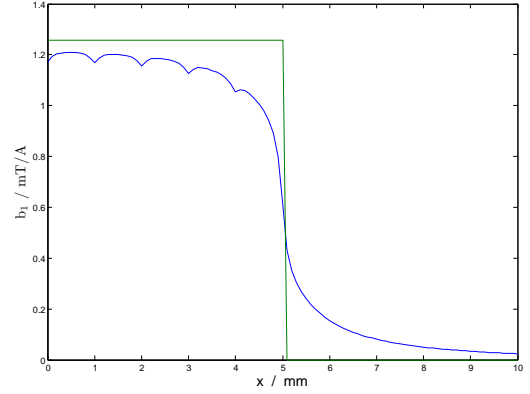
$$B_{stat} = I \cdot \sqrt{\frac{\mu_0 L}{l b h}} \quad (3.6)$$

Der Ausgangspunkt für die Berechnung von NMR-Signalen ist das Induktionsgesetz:

$$U_{ind} = -\dot{\Phi} = -\frac{\delta}{\delta t} \iint \vec{B} d\vec{a} \quad (3.7)$$

Analog zum Vorgehen in [85] erhält man durch Umformung des Flächen- in ein Linienintegral, Einsetzen des Vektorpotentials \vec{A} einer Magnetisierungsverteilung $\vec{M}(\vec{r}, t)$ sowie Vertauschen der Reihenfolge von Linien- und Volumenintegration:

Abbildung 3.19: Magnetisches Feld einer Rechteckflachspule ($l = 10$ mm, $b = 5$ mm, $h = 1$ mm, 10 Windungen) pro 1 A. Zum Vergleich sind neben den mit Hilfe des Biot-Savartschen Gesetzes numerisch bestimmten, auch die analytisch nach Formel 3.2 berechneten Werte angegeben.



$$\begin{aligned}
 U_{ind} &= -\frac{\delta}{\delta t} \iint \vec{B} \cdot d\vec{a} = -\frac{\delta}{\delta t} \oint \vec{A} \cdot d\vec{s} \\
 &= -\frac{\delta}{\delta t} \oint \iiint \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{M} \times (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d^3r' d\vec{s} \\
 &= -\frac{\delta}{\delta t} \iiint \vec{M} \cdot \underbrace{\oint \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \times d\vec{s}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3}}_{\vec{b}_1} d^3r'
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Der mit \vec{b}_1 zusammengefasste Term in Gleichung 3.8 ist gerade das statische Magnetfeld der Spule pro 1 A (vgl. Gleichung 3.3). Im Einklang mit dem Reziprozitätsprinzip (siehe [86]) ist $\vec{b}_1(\vec{r}) = \frac{\vec{B}_1(\vec{r}, t)}{I(t)}$ zugleich die Sensitivität der Spule. Damit wird aus Gleichung 3.8:

$$U_{ind} = -\frac{\delta}{\delta t} \iiint \vec{M}(\vec{r}, t) \cdot \vec{b}_1(\vec{r}) d^3r = -\iiint \dot{\vec{M}}(\vec{r}, t) \cdot \vec{b}_1(\vec{r}) d^3r = \iiint n_U(\vec{r}, t) d^3r \tag{3.9}$$

Dabei ist $n_U(\vec{r}, t) = -\dot{\vec{M}}(\vec{r}, t) \cdot \vec{b}_1(\vec{r})$ die Signaldichte. Im folgenden soll $\dot{\vec{M}}(\vec{r}, t)$ ermittelt werden.

Die Dynamik von Spinsystemen wird im Falle von Flüssigkeiten durch die Blochschen Gleichungen 2.18 beschrieben. Im rotierenden Koordinatensystem kann man diese auch in der Form

$$\dot{\vec{M}} = \vec{M} \times \vec{\Omega} - \left\{ \frac{M_x}{T_2}, \frac{M_y}{T_2}, \frac{M_z - M_0}{T_1} \right\} \tag{3.10}$$

darstellen. Dabei ist $\Omega = (\omega_{1x}, \omega_{1y}, \Delta\omega)$, wobei $\vec{\omega}_1 = \gamma\vec{B}_1$, γ das gyromagnetische Verhältnis, $\Delta\omega = \omega_{ref} - \omega_0$, ω_{ref} die eingestrahlte Kreisfrequenz, $\omega_0 = \gamma B_0$ und B_0 das ortsabhängige statische Magnetfeld sind. Jede Pulssequenz H kann als eine Folge von Perioden mit unterschiedlichen Bedingungen h_i , insbesondere mit unterschiedlichen \vec{B}_1 -Feldern, angesehen werden. Für jede einzelne Periode können die Blochschen Gleichungen in einem hinreichend kleinen Voxel analytisch oder numerisch gelöst werden. Aus Gründen der Einfachheit soll das Koordinatensystem so gewählt werden, dass \vec{B}_1 nur eine Komponente in x-Richtung hat. Außerdem soll auch lediglich ein konstanter Magnetfeldgradient G in z-Richtung wirken. Da hier die Hochfrequenzspule im Vordergrund steht, sollen Probe und Pulssequenz so gewählt werden, dass Relaxations- und Diffusionseffekte vernachlässigbar sind. In diesem Fall können die Blochschen Gleichungen in der Form $\dot{\vec{M}} = h_i \vec{M}$ geschrieben werden. Dabei sind die h_i Matrizen, die von dem Frequenzoffset $\Delta\omega = \gamma G z$ und dem Hochfrequenzfeld² $\omega_1 = \frac{1}{2}\gamma I b_1$ abhängen. Diese Differentialgleichung hat die Lösung $\vec{M}(t) = e^{h_i t} \vec{M}(t=0)$. Ohne Hochfrequenzpuls gilt unter diesen Annahmen

$$h_e = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta\omega & 0 \\ \Delta\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

und

$$e^{h_e \tau} = \begin{pmatrix} \cos(\Delta\omega\tau) & -\sin(\Delta\omega\tau) & 0 \\ \sin(\Delta\omega\tau) & \cos(\Delta\omega\tau) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

sowie während des Hochfrequenzpulses

$$h_p = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta\omega & 0 \\ \Delta\omega & 0 & -\omega_1 \\ 0 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

und

$$e^{h_p t_p} = \begin{pmatrix} \frac{\cos\left(t_p \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\right) \Delta\omega^2 + \omega_1^2}{\Delta\omega^2 + \omega_1^2} & -\frac{\Delta\omega \sin\left(t_p \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\right)}{\sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}} & -\frac{\Delta\omega \left(\cos\left(t_p \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\right) - 1\right) \omega_1}{\Delta\omega^2 + \omega_1^2} \\ \frac{\Delta\omega \sin\left(t_p \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\right)}{\sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}} & \cos\left(t_p \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\right) & -\frac{\sin\left(t_p \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\right) \omega_1}{\sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}} \\ -\frac{\Delta\omega \left(\cos\left(t_p \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\right) - 1\right) \omega_1}{\Delta\omega^2 + \omega_1^2} & \frac{\sin\left(t_p \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\right) \omega_1}{\sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}} & \frac{\Delta\omega^2 + \cos\left(t_p \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\right) \omega_1^2}{\Delta\omega^2 + \omega_1^2} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Die Magnetisierung ergibt sich dann aus der sukzessiven Anwendung der Operatoren H_i auf die Anfangsmagnetisierung \vec{M}_0 . Im Falle eines einzelnen Pulses ist dies $\vec{M} = e^{h_e t_d} e^{h_p t_p} \vec{M}_0$, wobei t_d die Zeit ist, bei der das Signal ausgewertet wird. Im Falle eines Hahn-Echos ist dies $\vec{M} = e^{h_e \tau} e^{h_p(2t_p)} e^{h_e \tau} e^{h_p t_p} \vec{M}_0$ mit Echozeit τ .

²Der Faktor 1/2 ist auf die Transformation ins rotierende Koordinatensystem zurückzuführen.

Im Allgemeinen ist M_0 die Gleichgewichtsmagnetisierung (siehe Gleichung 2.11). Um die Induktionsspannung U_{ind} zu berechnen, muss die Magnetisierung \vec{M} vor dem Differenzieren mit dem zeitabhängigen Operator

$$R_t(t) = \begin{pmatrix} \cos(\omega_{ref}t) & \sin(\omega_{ref}t) & 0 \\ -\sin(\omega_{ref}t) & \cos(\omega_{ref}t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

ins Laborsystem transformiert werden. Zur besseren Unterscheidung wird die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem ab hier mit \vec{M}^{rot} bezeichnet. Durch Zeitableitung erhält man:

$$\dot{\vec{M}} = \dot{R}_t(t)\vec{M}^{rot}(\vec{r}, t) + R_t(t)\dot{\vec{M}}^{rot}(\vec{r}, t)$$

Damit erhält man für die Signaldichte n_U

$$\begin{aligned} n_U(\vec{r}, t) = & \cos(\omega_{ref}t) b_1 \dot{M}_x^{rot} - \sin(\omega_{ref}t) b_1 \dot{M}_y^{rot} \\ & - \sin(\omega_{ref}t) b_1 M_x^{rot} \omega_{ref} - \cos(\omega_{ref}t) b_1 M_y^{rot} \omega_{ref} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Nach dem Mischen mit der Referenzfrequenz und dem Herausfiltern der Hochfrequenzanteile wird daraus:

$$u_m(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} b_1 \cdot (\dot{M}_x^{rot} - \omega_{ref} M_y^{rot}) \quad (3.17)$$

unter Verwendung von Gleichung 2.18 und 3.11 kann Gleichung 3.17 umgeformt werden:

$$n_U(z, t) = -\frac{1}{2} b_1 \cdot \omega_0 M_y^{rot} \quad (3.18)$$

Die Gesamtspannung U ergibt sich durch Integration über das gesamte Probenvolumen und Faltung mit einer Spektrometerfunktion f_{spec} , die sich aus Resonanzkurve und Empfängercharakteristik zusammensetzt:

$$U_{ind}(t) = lb \cdot \int n_U(z, t) \cdot f_{spec}(z) dz \quad (3.19)$$

Die Integration wurde numerisch unter Verwendung von [87] durchgeführt.

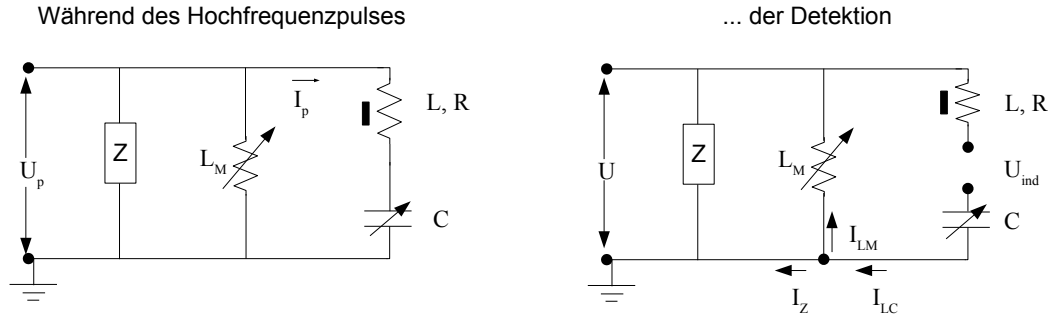


Abbildung 3.20: Ersatzschaltbild des verwendeten Schwingkreises während des Hochfrequenzpulses und während der Detektionsphase. Dabei ist U_p die anliegende Hochfrequenzspannung, L_M die verstellbare Induktivität der Matchingspule, L und R sind Induktivität und ohmscher Widerstand der NMR-Spule, C die verstellbare Kapazität des Tuningkondensators, U_{ind} ist die Induktionsspannung, U die detektierte Spannung und $Z = 50 \, \Omega$ der Wellenwiderstand des angeschlossenen Koaxialkabels. I_p , I_{LC} , I_{LM} und I_Z sind Ströme.

3.5.3 Experimentelles

Schwingkreis

Es wurden insgesamt sieben Flachspulen getestet. Sechs davon waren Rechteckflachspulen und eine Spiralfachspule (Abbildung 3.18). Außerdem wurde als Referenz auch eine solenoide Spule getestet. Es wurden sowohl die Dicken h als auch die Flächen $l \times b$ der Rechteckflachspulen variiert. Die Rechteckflachspulen wurden aus $35 \, \mu\text{m}$ dicken, lackisolierten Kupferband per Hand gewickelt. Aus diesem Grund sind alle Abmessungen mit Abweichungen in der Größenordnung von einigen Zehntel Millimeter behaftet. Es machte aus diesem Grund keinen Sinn, Rechteckflachspulen mit weniger als $1 \, \text{mm}$ Dicke herzustellen. Dies ist dagegen mit Spiralfachspulen (SFS) möglich. Eine Spiralfachspule besteht aus zwei gegenüberstehenden spiralförmigen Leiterbahnen mit entgegengesetzten Umlaufsinn, die elektrisch parallel geschaltet werden. Da die Leiterbahnen geätzt werden, ist eine Genauigkeit von besser als $100 \, \mu\text{m}$ gewährleistet. Spiralfachspulen sind insensitiver als vergleichbare Rechteckflachspulen, lassen sich aber mit geringerer Dicke h fertigen.

Eine Übersicht befindet sich in Tabelle 3.1. Diese Tabelle enthält neben den gemessenen Abmessungen auch die Induktivitäten L der NMR-Spulen und die Güten Q der Schwingkreise, in denen diese eingebaut waren.

Die Induktivitäten wurden bestimmt, indem aus jeweils einer Spule und einem Kondensator bekannter Kapazität ($C = 9,65 \text{ nF}$) ein Parallelschwingkreis aufgebaut wurde. Mit Hilfe eines Netzwerkanalysators wurden dann die Resonanzfrequenzen f_r und die Halbwertsbreiten Δf der Resonanzen bestimmt und daraus nach der Formel $L = \frac{1}{\pi^2(4f_r^2 + \Delta f_r^2)C}$ die Induktivitäten berechnet. Alle Resonanzfrequenzen lagen unter 10 MHz, so daß Strahlungsverluste u.ä. keine Rolle spielten. Die Güten wurden bei $f_r = 161.8 \text{ MHz}$ aus $Q = \frac{f_r}{\Delta f}$ ermittelt. Mit einem Netzwerkanalysator bestimmt man eine Resonanzfrequenz ω_r , indem man ein Minimum der reflektierten Leistung sucht. Dies ist der Fall, wenn die Impedanz des Schwingkreises der des angeschlossenen Koaxialkabels $Z = 50 \text{ } \Omega$ ³ entspricht. Für den Schwingkreis in Abbildung 3.20, der aus einem Kondensator der Kapazität C sowie einer NMR-Spule mit Induktivität L und ohmschen Widerstand R , sowie einer Matchingspule mit Induktivität L_M besteht, bedeutet dies:

$$\frac{1}{Z} \approx \frac{1}{i\omega L_M} + \frac{1}{R + i(\omega L - \frac{1}{\omega C})} \quad (3.20)$$

Wenn

$$\omega = \omega_r = \sqrt{\frac{1}{(L + L_M)C}} \quad (3.21)$$

kann Gleichung 3.20 folgendermaßen umgeformt werden:

$$\frac{1}{Z} \approx \frac{1}{i\omega L_M} + \frac{1}{R + i(\omega L - \frac{1}{\omega C})} = \frac{1}{i\omega L_M} + \frac{1}{R - i\omega L_M} \approx \frac{R}{\omega^2 L_M^2} \quad (3.22)$$

Wie aus Gleichung 3.22 hervorgeht, schwingen I_L und I_{L_M} in Gegenphase. Dies entspricht einem Parallelschwingkreis. Entsprechend dessen Resonanzkurve sind diese Ströme im Vergleich zu $I_p = \frac{U_p}{Z}$ überhöht. Die Resonanzfrequenz ω_r ist sehr nahe der Resonanzfrequenz des Schwingkreises während der Detektionsphase (siehe Abbildung 3.20). Für $Z \rightarrow \infty$ würden sie exakt übereinstimmen. Während des Pulses (oder der elektrischen Anregung bei der Messung der Resonanzfrequenz) gilt allerdings:

$$\omega U_p \cos(\omega t) = i\dot{I}_{L_M} \omega L_M = L\ddot{I}_{LC} - R\dot{I}_{LC} + \frac{1}{C}I_{LC} \quad (3.23)$$

Die Eigenfrequenz ist während dieser Phase daher $\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L}\right)^2}$. Die Anregung erfolgt also deutlich abseits der Resonanz.

³Der Wellenwiderstand eines Koaxialkabels ist im Frequenzbereich über 10 kHz praktisch rein reell [89]

Zu beachten ist außerdem, dass darum die mit dem Netzwerkanalysator bestimmte Halbwertsbreite

$$\Delta\omega_{HB} = \frac{R}{L} \quad (3.24)$$

etwas größer ist als die Halbwertsbreite des Schwingkreises während der Detektionsphase.

Da die Induktionsspannungen der NMR-Spulen U_{ind} nicht direkt gemessen wurden, wurden sie mit Hilfe der bekannten Detektionsspannungen U , der Induktivitäten der NMR-Spulen L und der der Matchingspulen L_M (die auf dieselbe Art und Weise wie die der NMR-Spulen bestimmt wurden) und der Resonanzkreisfrequenzen $\omega_r = 2\pi f_r$ unter Verwendung von Gleichung 3.25 berechnet:

$$U_{ind} = U \cdot \omega_r L \cdot \sqrt{\frac{1}{Z^2} + \frac{1}{\omega_r^2 L_M^2}} \quad (3.25)$$

Magnetfeld

Die Flachspulentests wurden an der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Stelle des Magneten durchgeführt. An dieser Stelle sind die Isosfeldlinien eben (siehe Abbildung 3.3). Dies ist für diese Tests von großer Wichtigkeit, da gekrümmte Feldlinien dazu führen können, dass die angeregte Schicht sich nicht vollständig innerhalb der Hochfrequenzspule befindet. Dies führt zu einer systematischen Verringerung der Signalintensität mit abnehmender Dicke h der Spule. Ähnliches gilt bei Verkippung der Probe.

Versuchsdurchführung

Je Spule wurden vier NMR-Experimente durchgeführt. Zunächst wurde ein orts aufgelöstes Signalintensitätsprofil der Probe aufgenommen, indem sie mit Hilfe des Positioniersystems durch die angeregte Schicht geschoben wurde (siehe Abbildung 3.5). Dabei wurde eine Hahn-Echo Sequenz verwendet. Mit Hilfe dieses Intensitätsprofils wurde die Mitte der Probe bestimmt. Dort wurde für verschiedene Pulssequenzen und Verstärkerleistungen die Pulslänge t_{pm} ermittelt, bei der die Signalintensität maximal ist. Bei einer Abschwächung der Verstärkerleistung um 0 dB und 10 dB wurden Hahn-Echo (HE)-Sequenzen mit einer Echozeit von 25 μs verwendet. Außerdem wurde bei einer Pulslänge von 20 μs und variabler Verstärkerleistung das Signal nach einem einzelnen Puls direkt vom Free Induction Decay detektiert (FID). Nach dem Mischen mit der Referenzfrequenz wurde das Signal elektronisch Tiefpass gefiltert (Grenzfrequenz: 1.9 MHz). Im Falle von HE ist $|U|$ die Echointensität.

	h	b	l	L	Q	b₁
	mm	mm	mm	μH		mT/A
RFS10x5x5	5,5	6	10	0,27	23	0,79
RFS10x5x2	2,5	5,3	10,5	0,26	44	1,3
RFS10x5x1	2,1	5,9	11	0,32	36	1,7
RFS20x20x5	5,8	20	20	0,21	15	0,29
RFS20x20x2	2,8	21,8	23	0,27	14	0,44
RFS20x20x1	1,7	21	20	0,26	21	0,69
	h	R_i	R_a	L	Q	b₁
	mm	mm	mm	μH		mT/A
SFS	0,5	2,5	8,5	0,14	10	1,7

Tabelle 3.1: Kenngrößen der Flachspulen. Die obere Tabelle bezieht sich auf Rechteckflachspulen und die untere auf eine Spiralfachspule. Dabei ist h die Dicke der Flachspulen, b die Breite, l die Länge, R_i der Innenradius, R_a der Außenradius, L die Induktivität, Q die Güte und b₁ das berechnete Magnetfeld bei 1A.

Im Falle des FID wurde $|U|$ durch Mittelung der Signalintensität im Bereich 10.5 - 12.5 μs nach dem Puls ermittelt.

Als Probe wurde Wasser gewählt. Um die Messzeiten zu reduzieren, wurde dieses mit 0.04 M CuSO₄ gedopt. Die Spin-Gitter Relaxationszeit betrug ca. 40 ms. Der resonante Kern war ¹H bei 161.8 MHz.

3.5.4 Resultate und Diskussion

Vergleich von Theorie und Experiment

In den Tabellen 3.2 und 3.3 werden die experimentell bestimmten Signalintensitäten den nach Gleichung 3.19 berechneten gegenüber gestellt. Um den Verstärkungsfaktor herauszukürzen, wurden sowohl die gemessenen als auch die berechneten Signalintensitäten auf die der solenoide Spule (HE, 0 dB Abschwächung) als Referenz bezogen. Bei der Berechnung der Signalintensitäten wurden die tatsächlich gemessenen Parameter (l,b,h,L,Q) verwendet.

Da der Strom I_p, der während des Pulses durch die NMR-Spule fließt, von der im Detail unbekannten Resonanzkurve des Schwingkreises abhängt, kann dieser von Spule zu Spule selbst bei derselben Abschwächung leicht variieren. Er wurde darum so gewählt, dass die berechneten Pulslängen maximaler Signalintensität mit den experimentell bestimmten übereinstimmen.

	0 dB			10 dB		
	t_p	U_{ex}	U_{th}	t_p	U_{ex}	U_{th}
	μs			μs		
RFS10x5x5	1,5	0,69	0,50	3,8	0,24	0,20
RFS10x5x2	0,8	1,8	2,5	2,8	0,55	0,77
RFS10x5x1	0,6	3,2	3,2	1,8	1,1	1,4
RFS20x20x5	5	0,29	0,35	14	0,11	0,15
RFS20x20x2	3,3	0,72	0,75	10,5	0,25	0,25
RFS20x20x1	1,9	1,9	2,9	5,5	0,69	1,15
SFS	1,5	0,34	0,20	4,5	0,12	0,074

Tabelle 3.2: Vergleich zwischen experimentell bestimmten und berechneten Hahn-Echointensitäten U_{ex} und U_{th} in Vielfachen der Referenz (sol10x5 0 dB). Außerdem wird die zugehörige Pulslänge t_p angegeben.

Wie bereits im Abschnitt 3.5.3 erwähnt, streuen sämtliche Abmessungen innerhalb einer jeden Spule über mehrere Zehntel Millimeter. Diese Abweichungen stellen darum die Hauptfehlerquelle dar. Die zweitgrößte Fehlerquelle ist durch die Bestimmung der Güte bedingt. Da die Resonanzkurve des Schwingkreises im Allgemeinen von anderen Resonanzen überlagert wird, kann die Breite der Resonanzkurve nur mit einem Fehler in der Größenordnung von 10% bestimmt werden. Alle anderen Fehlerquellen wie Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Induktivitäten oder die Standardabweichung der experimentell ermittelten Signalintensitäten sind im Vergleich zu diesen beiden Fehlerquellen vernachlässigbar.

Aufgrund oben genannter Fehlerquellen ist ein zu kleineren h zunehmender Gesamtfehler in der Größenordnung von 20 - 30 % zu erwarten. Etwa in diesem Bereich liegen auch die typischen Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Signalintensitäten.

	I_m	U_{ex}	U_{th}
	A		
RFS10x5x5	1,84	0,090	0,075
RFS10x5x2	0,66	0,13	0,21
RFS10x5x1	0,66	0,16	0,22
RFS20x20x2	2,6	0,23	0,25
RFS20x20x1	1,56	0,34	0,58
SFS	1,36	0,051	0,036

Tabelle 3.3: Vergleich zwischen experimentell bestimmten und berechneten Signalintensitäten U_{ex} und U_{th} , detektiert nach einem einzelnen Puls vom FID in Vielfachen der Referenz (sol10x5, 0 dB). Außerdem wird der zugehörige Strom I_m angegeben, der während des Pulses durch die Hochfrequenzspule fließt.

Theoretische Optimierung der Flachspulengeometrie

Nachdem Gleichung 3.19 in Abschnitt 3.5.4 experimentell überprüft wurde, soll diese verwendet werden, um bei gegebenen Gradienten und Verstärkerleistung eine optimale Flachspulengeometrie zu finden.

Aus Abbildung 3.21 geht hervor, wie bei verschiedenen Magnetfeldgradienten G die Hahn-Echointensität von der Spulengeometrie abhängt. Die Induktivitäten aller Spulen wurden auf $0,2 \mu\text{H}$ gesetzt.

Bei sehr geringen h ist die Anregungsbreite des 90° -Pulses größer als die Spulendicke. Die Signalintensität steigt zunächst linear mit h an, da das angeregte Volumen immer größer wird. Je größer h , desto schmaler wird die angeregte Schicht. Sobald diese schmaler als die Probendicke ist, nimmt die Signalintensität wieder ab.

Dies ist zuerst bei den Kurven zu hohen Gradienten und geringen Anregungsströmen der Fall. Ist schließlich die Anregungsbreite viel schmaler als die Spule, so fällt die Signalintensität mit $\frac{1}{h}$ ab, da gemäß Gleichung 3.6 $b_1 \propto \frac{1}{\sqrt{h}}$ ist und sowohl die Breite der angeregten Schicht als auch die Signaldichte n_U direkt zu b_1 proportional sind.

Vergleicht man die Kurven für Rechteckflachspulen mit verschiedenen Flächen normal zum Gradienten, so fällt auf, dass die Maxima der Kurven zu größeren Flächen bei kleineren h liegen und höhere Werte annehmen. Dies kommt daher, dass solche Spulen bei gleicher Leistung eine niedrigere Anregungsbreite haben. Aufgrund der größeren Querschnittsfläche des angeregten Volumens erreichen diese Spulen im Grenzfalle großer h aber trotzdem dieselbe Signalintensität wie solche mit kleinerer Fläche. Das Maximum der Signalintensität wird aufgrund der geringeren Anregungsbreite erst bei kleineren h und auf höherem Niveau erreicht.

Ein etwas anderes Verhalten zeigen die in Abbildung 3.22 aufgetragenen, direkt vom FID detektierten Signalintensitäten. Anders als bei den Simulationen in Abbildung 3.21 wurde hier nicht die Pulslänge, sondern der Strom und somit die Verstärkerleistung optimiert. Die Pulslänge wurde auf konstant $20 \mu\text{s}$ festgesetzt. Aus diesem Grunde ändert sich die Breite der angeregten Schicht nicht mit h . Darum ist die Signalintensität im Grenzfalle großer h nur noch proportional zu $\frac{1}{\sqrt{h}}$. Kommt h allerdings in die Größenordnung der angeregten Schichtbreite, so tritt auch hier wieder eine Sättigung auf.

Anders als bei Hahn-Echoexperimenten ändert sich die Lage der Intensitätsmaxima nicht, wenn die Fläche $l \times b$ der Rechteckflachspulen erhöht wird. Dies liegt daran, dass die Pulslänge für alle Spulendicken h gleich gehalten wurde. Allerdings ist die Signalintensität für die Spulen der Fläche $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ für alle h deutlich erhöht.

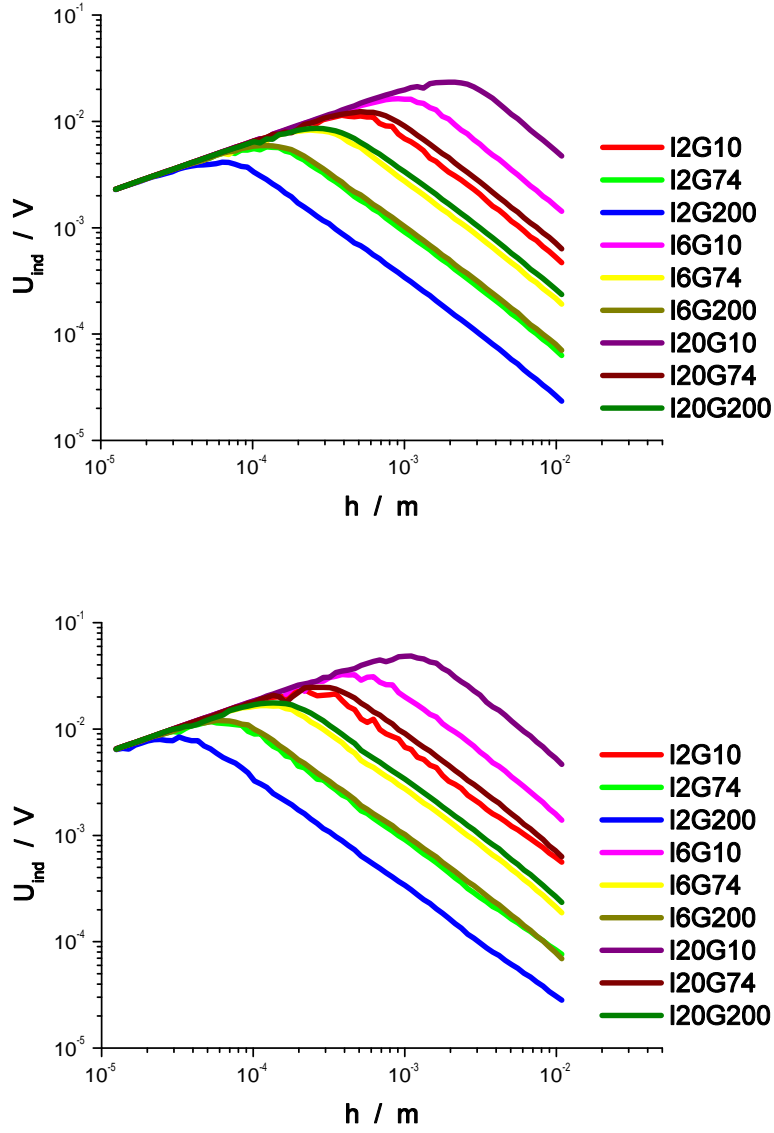


Abbildung 3.21: Berechnete Hahn-Echointensitäten in Abhängigkeit von der Dicke der Spulen h . Die obere Abbildung bezieht sich auf Spulen mit einer Fläche $l \times b = 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ normal zum Magnetfeldgradienten und die untere auf Spulen mit $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$. Die Namenskonvention ist I [Anregungsstrom in A] G [Gradient in T/m].

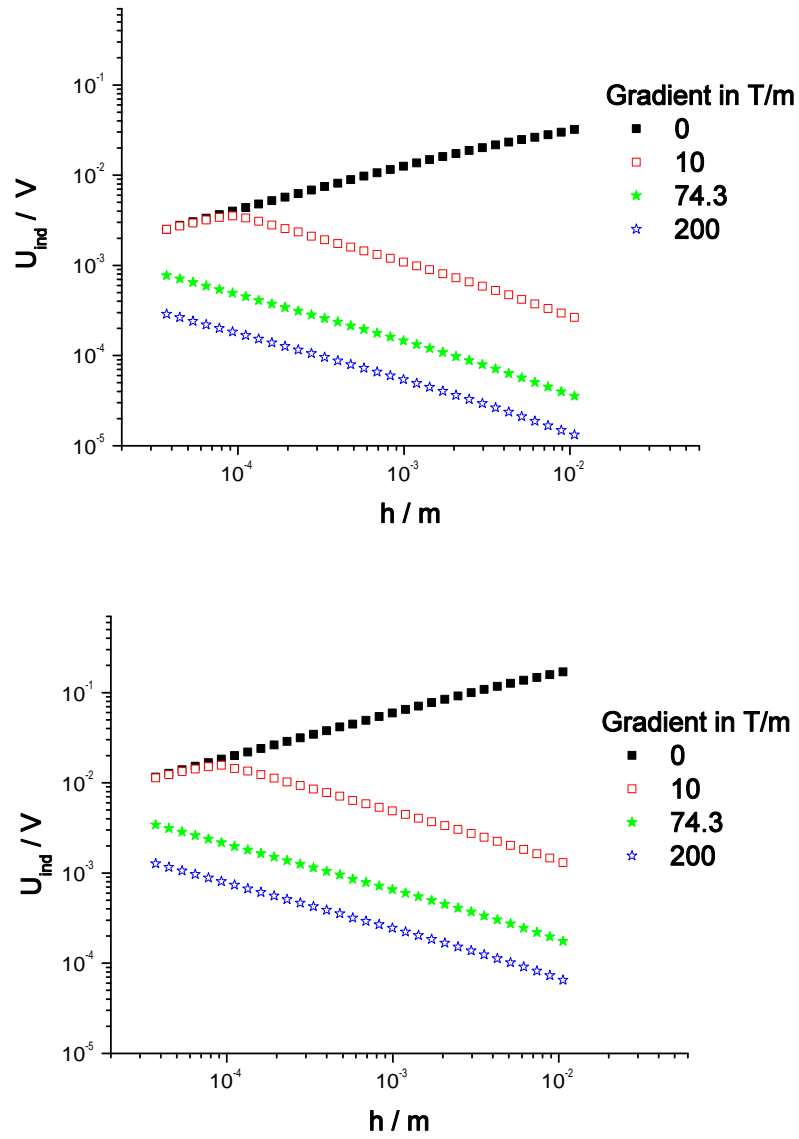


Abbildung 3.22: Berechnete Signalintensitäten nach einem $20 \mu\text{s}$ langen Anregungspuls, aufgenommen $10.5 \mu\text{s}$ nach diesem in Abhängigkeit von der Dicke der Spulen h . Die obere Abbildung bezieht sich auf Spulen mit einer Fläche $l \times b = 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ normal zum Magnetfeldgradienten und die untere auf Spulen mit $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$. Die Signale wurden mit einer Bandbreite von 20 kHz tiefpassgefiltert.

Diskussion

Aus den Ergebnissen in Abbildung 3.21 geht hervor, dass sich die Empfindlichkeit von SFG-NMR-Echomessungen - also vor allem Diffusionsmessungen - durch die Verwendung flacher Hochfrequenzspulen dramatisch steigern lässt. Gerade bei sehr hohen Gradienten, bei denen die größten SNR-Probleme auftreten, bieten Flachspulen das höchste Steigerungspotential. Allerdings ist zu beachten, dass es äußerst aufwendig ist, sehr dünne Rechteckflachspulen mit der notwendigen Präzision herzustellen. In diesem Fall bieten Spiralfachspulen eine interessante Alternative, da sich ihre Herstellung relativ leicht automatisieren lässt. Außerdem könnten Spiralfachspulen möglicherweise ein spezifisches Problem bei der Anwendung von Flachspulen in spezialisierten Gradientenmagneten lösen. Diese besitzen im Bereich ihrer höchsten Gradienten stark gekrümmte Isosfeldlinien. Spiralfachspulen können so umgeformt werden, dass sie genau dieselbe Krümmung wie diese besitzen.

Auch für Mikrobildgebungsexperimente an flachen Proben erlauben Flachspulen eine Erhöhung der Empfindlichkeit oder alternativ der Auflösung. Im Vergleich zu Echoexperimenten ist die optimale Spulendicke zudem noch erheblich niedriger. Verglichen mit den Hahn-Echoexperimenten mit der gleichen Pulslänge führt die Detektion des Signals direkt vom FID zu erheblich höheren Signalintensitäten. Berücksichtigt man, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis $SNR \propto 1/\sqrt{\Delta f}$ sich durch Reduzierung der Empfängerbandbreite Δf erhöhen lässt, so erhöht sich nochmals die Attraktivität dieser Detektionsmethode.

Weitere Vorteile flacher Hochfrequenzspulen sind, dass erheblich geringere Probenmengen benötigt werden, z. T. nur noch einige mg, und dass auf teure Hochfrequenzverstärker im Leistungsbereich mehrerer kW verzichtet werden kann.

3.5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde theoretisch und experimentell gezeigt, dass man mit Hilfe flacher Hochfrequenzspulen die Empfindlichkeit von SFG-NMR-Experimenten erhöhen kann. Eine Formel für die Berechnung der Signaldichte von NMR-Signalen in starken Gradienten wurde aus den Blochschen Gleichungen hergeleitet und numerisch über die Dicke der Probe integriert. Experimentell überprüft wurde diese durch den Vergleich der Signalintensitäten von insgesamt sieben Flachspulen bei unterschiedlichen Pulssequenzen und Verstärkerleistungen. Von den sieben Flachspulen waren 6 Rechteckflachspulen und eine Spiralfachspule. Spiralfachspulen haben den Vorteil, dass sie mit geringerem Aufwand und hoher Präzision automatisiert auch mit sehr geringen Dicken hergestellt werden können.

Außerdem wurde die Formel für die Berechnung der Signaldichte verwendet, um in Abhängigkeit vom Magnetfeldgradienten eine optimale Flachspulengeometrie zu finden. Im Grenzfall großer Spulendicken h ist die Signalintensität proportional zu $\frac{1}{h}$, bei festgesetzter Pulslänge zu $\frac{1}{\sqrt{h}}$. Je höher der magnetische Feldgradient und je geringer die verfügbare Verstärkerleistung, desto höher ist das Steigerungspotential von Flachspulen.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Rechnungen ist, dass bei Mikrobildgebungsexperimenten die Detektion direkt vom FID zu erheblich höheren Signalintensitäten führt als bei Hahn-Echoexperimenten mit vergleichbarer Ortsauflösung. Zudem ist im ersten Fall die optimale Spulendicke erheblich geringer als bei Hahn-Echoexperimenten. Aus diesem Grund könnten Spiralfachspulen gerade für Mikrobildgebungsexperimente an sehr dünnen Schichten interessant sein.

In der Tat wurden flache Hochfrequenzspulen in der AG Fujara bereits für Mikrobildgebungsexperimente an schwerionenbestrahlten Kristallen [22], für konventionelle Diffusionsmessungen an PDMS und für die Messung von Diffusionseffekten in dünnen Schichten [20] verwendet.

Kapitel 4

Lithiumfluorid

4.1 Allgemeines

Kristallografisch	
Struktur	kubisch flächenzentriert
Gitterkonstante	4,028 Å
F-F-Abstand	2,843 Å
Molare Masse	25,94 g/mol
Dichte (20°C)	2,635 g/cm ³
Kalorimetrisch	
Schmelztemperatur	870°C
Wärmeleitfähigkeit (41°C)	11,3 W/(m · K)
Optisch	
F-Zentrenabsorptionslinien	250 nm
Durchlässigkeitsbereich	0,105 - 9 µm
Brechungsindex	1,6
Chemisch	
Löslichkeit in Wasser (20°C)	2.7 g/l

Tabelle 4.1: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Lithiumfluorid [2, 19, 90].

Lithiumfluorid (LiF) liegt als kubisch-flächenzentrierter Kristall mit starker ionischer Bindung vor. Die Bandlücke in Lithiumfluorid beträgt 14 eV, so dass es sich bei diesem Kristall um einen sehr guten elektrischen Isolator handelt. Er ist nur ganz schwach hygroskopisch und lässt sich sehr gut spalten (wobei letzteres von der Reinheit des Kristalls abhängt).

In Lithiumfluorid bleibt ein großer Teil der strahleninduzierten Defekte bei Raumtemperatur stabil oder metastabil [91, 92]. Diese Defekte können aufgrund von thermischer Stimulation rekombinieren, wobei elektromagnetische Strahlung emittiert wird (Thermolumineszenz [93]). Dieser Effekt wird für Strahlungsdetektoren, wie sie in Dosimetern verwendet werden, ausgenutzt.

Lithiumfluorid ist als Einkristall im UV-, optischen und Infrarot- Bereich bis zu einer Wellenlänge von $9\text{ }\mu\text{m}$ transparent [90] und lässt sich daher gut mit optischen Methoden untersuchen. Mit ^{19}F sowie ^6Li und ^7Li stehen außerdem gleich drei Kerne für NMR-Messungen zur Verfügung.

In der Tat gehörte Lithiumfluorid zu den ersten Proben, an denen Strahlendefekte mit Hilfe der NMR untersucht wurden.

Bereits ab den 1950er Jahren wurden NMR-Experimente an neutronenbestrahlten Lithiumfluorid-Kristallen durchgeführt [11, 12]. Außerdem wurden mit Hilfe der NMR Lithiumkolloide in elektronenbestrahltem Lithiumfluorid nachgewiesen [15]. Umfangreiche feld- und temperaturabhängige NMR-Untersuchungen an Lithiumfluorid finden sich außerdem in [17, 18].

Auch Elektronenspinresonanz [14], optische Spektroskopie (z.B. [94, 95]), Mikrohärtemessung [96, 97], Lumineszenzspektroskopie [98], Profilometrie [99] und Rasterelektronenmikroskopie [100] wurden in der Vergangenheit bereits für die Untersuchung von Strahlenschäden in Lithiumfluorid eingesetzt.

Was die Erforschung von Strahlenschäden angeht, ist Lithiumfluorid einer der bisher besterforschten Kristalle. Gerade aus diesem Grund bot Lithiumfluorid sich an, um daran NMR-Mikrobildgebung als neue Methode für die Analyse von Strahlenschäden in Kristallen einzuführen. Deshalb wurden daran mit Abstand die meisten meiner orts aufgelösten NMR-Messungen durchgeführt. Dabei handelt es sich sowohl um Fluenzserien mit unterschiedlichen Projektilen als auch um spezialisierte Experimente, die der Aufklärung sehr konkreter Fragestellungen dienten, die in separaten Unterkapiteln erörtert werden. Einige dieser Messungen sind ein Bestandteil der von mir betreuten Bachelorarbeit von Annika Hamburger [24].

4.2 Vergleichsmessungen an unbestrahltem Lithiumfluorid

Aufgrund von Diskrepanzen zwischen den ersten Testmessungen wurden die Spingitter Relaxationszeiten T_1 von unbestrahlten Lithiumfluorid-Kristallen verschiedener Hersteller gemessen. Die Messungen fanden im homogenen Magnetfeld bei 2.4 T im supraleitenden Magneten „Altem Aachener“ bei einer Temperatur von $22\text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ statt.

Typ	T_1 / s	ΔT_1 / s
(1) GOI	533	11
(2) Korth spezial	$1,29 \cdot 10^3$	30
(3) Korth normal	92	6
(4) MTI	212	15
(5) Uni Gießen	52	2

Tabelle 4.2: Spin-Gitter Relaxationszeiten T_1 von Lithiumfluorid-Kristallen verschiedener Herstellung bei Raumtemperatur und 2,3 T. Dabei ist (1) das Vavilov State Optical Institute (GOI)/Research Institute for Laser Physics, St.Petersburg, Russland [101], (2,3) Korth Kristalle GmbH, Kiel, Deutschland [90], (4) MTI Corporation, Richmond, USA und (5) die Universität Gießen, Deutschland

Wie aus Tabelle 4.2 hervorgeht, gibt es zwischen den T_1 -Zeiten von Lithiumfluorid-Kristallen unterschiedlicher Hersteller große Unterschiede. Dies ist verständlich, wenn man annimmt, dass bei Raumtemperatur T_1 durch paramagnetische Verunreinigungen limitiert ist. Da „Korth spezial“ die längste Spin-Gitter Relaxationszeit besitzt und somit der „reinste“ Kristall ist, wurde dieser fortan für alle orts aufgelösten NMR-Messungen verwendet. Allerdings schwankt auch die Spin-Gitter Relaxationszeit von „Korth spezial“ Lithiumfluorid-Kristallen um bis zu 50%.

4.3 Uranserie

Die erste orts aufgelöste NMR-Messung wurde an einem Lithiumfluorid-Kristall („Korth spezial“, $5 \times 5 \times 0.4$ mm³) durchgeführt, der mit ^{238}U -Ionen ($\Phi = 10^{11}$ cm⁻², $E = 2,64$ GeV) bestrahlt wurde (siehe 3.1).

In Abbildung 4.1 ist das $T_1^{-1}(z)$ -Profil zu sehen, das wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, ermittelt wurde.

In dem $T_1^{-1}(z)$ -Profil lassen sich deutlich drei Bereiche voneinander unterscheiden:

1. Ein Bereich mit stark erhöhter Relaxationsrate, dessen Ausdehnung etwas größer als die mittels der SRIM-Software [57] errechneten Ionenreichweite $R_I = 94$ μm ist.
2. Ein Übergangsbereich, in dem die Relaxationsrate schnell abfällt mit einer Breite von ca. 50 μm .
3. Und ein weiterer Bereich, in dem die Spin-Gitter Relaxationsrate sich der von unbestrahltem Lithiumfluorid annähert.

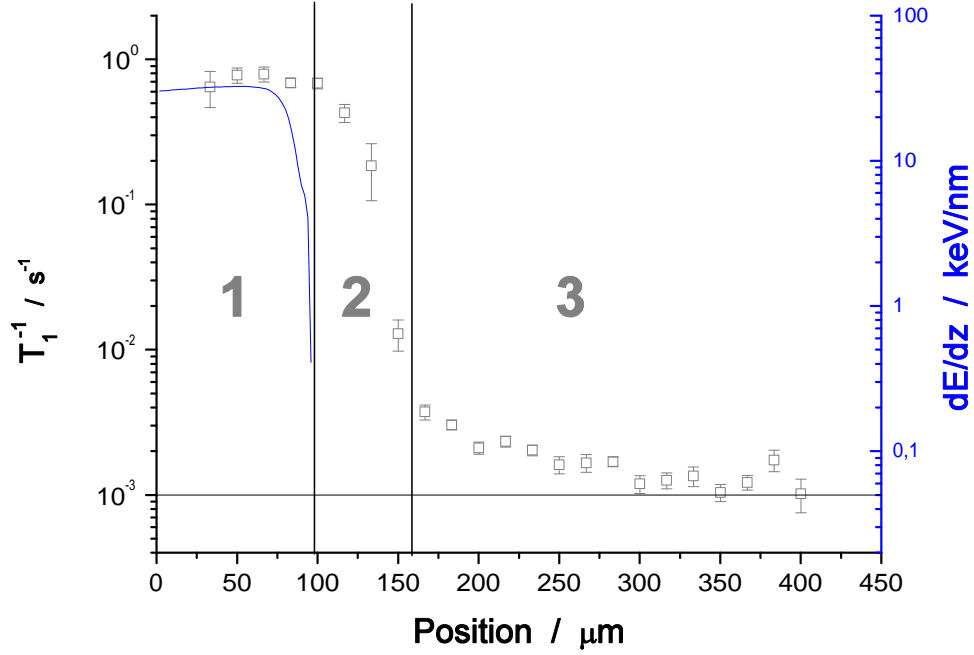


Abbildung 4.1: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Relaxationsratenprofil eines mit $10^{11} \text{ }^{238}\text{U}/\text{cm}^2$ bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls. Die durchgezogene Kurve ist der mit Hilfe der SRIM Software [57] berechnete Energieverlust dE/dz . Die horizontale Linie stellt die Spin-Gitter Relaxationsrate von unbestrahltem Lithiumfluorid dar.

Zunächst einmal fällt auf, dass die Ausdehnung von Bereich 2 wesentlich größer ist, als aufgrund des Energieverlustprofils zu erwarten. Höchst wahrscheinlich ist diese Diskrepanz auf eine Verkipfung der Probe oder eine leichte Unebenheiten auf der bestrahlten Kristalloberfläche zurückzuführen (siehe Abschnitt 3.4.5). Dies würde auch die Verbreiterung von Bereich 1 erklären.

Hinweise darauf liefert Abbildung 4.2. Zunächst einmal entspricht die Breite der ansteigenden Flanke $\Delta z_F \approx 50 \text{ } \mu\text{m}$ in etwa der Ausdehnung von Bereich 2 in Abbildung 4.1. Außerdem sind in diesem Bereich die Signalintensitätsprofile $u(t_{ev})$ biexponentiell¹ (siehe Abbildung 4.3), wie es zu erwarten wäre, wenn sich in der angeregten Schicht sowohl Kernspins innerhalb wie auch außerhalb der Ionenreichweite befinden.

¹In Abbildung 4.1 wurde $u(t_{ev})$ trotzdem monoexponentiell gefittet. Darum sind die Fehlerbalken in Bereich 2 stark vergrößert.

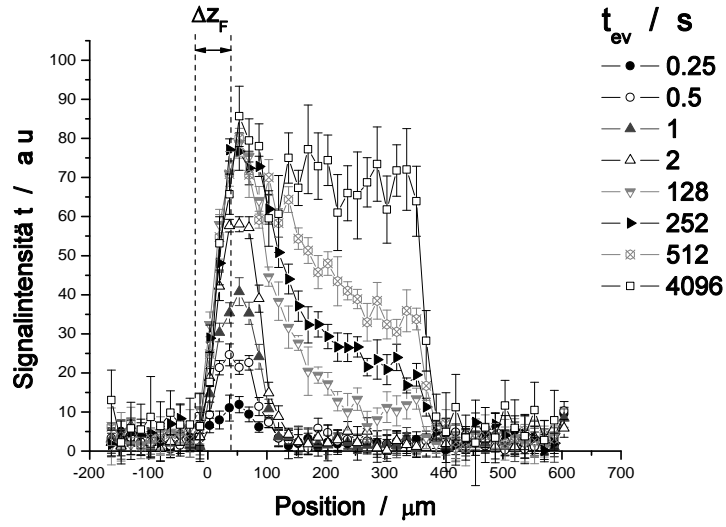


Abbildung 4.2: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Signalintensitätsprofile eines mit 10^{11} U/cm^2 bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls für verschiedene Evolutionszeiten t_{ev} . Dabei ist $\Delta z_F \approx 50 \mu\text{m}$ die Breite der ansteigenden Flanke.

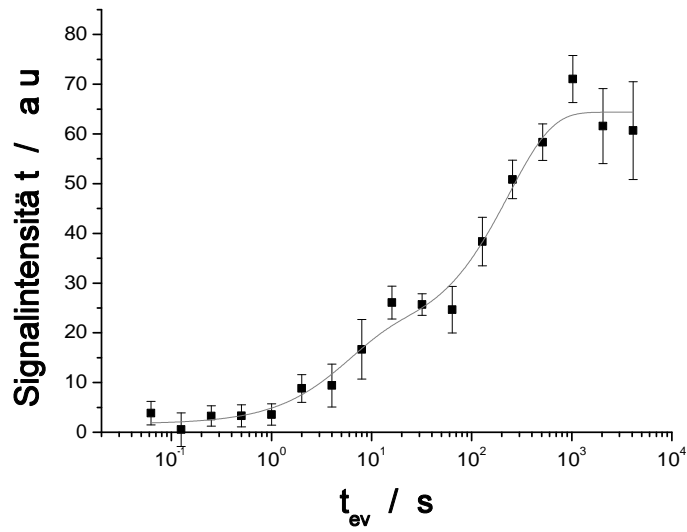


Abbildung 4.3: Signalintensität gegen Evolutionszeit t_{ev} an der Position $z = 120 \mu\text{m}$. Die Fitkurve ist biexponentiell mit $T_1^a = (5,4 \pm 2,9) \text{ s}$ und $T_1^b = (235 \pm 52) \text{ s}$.

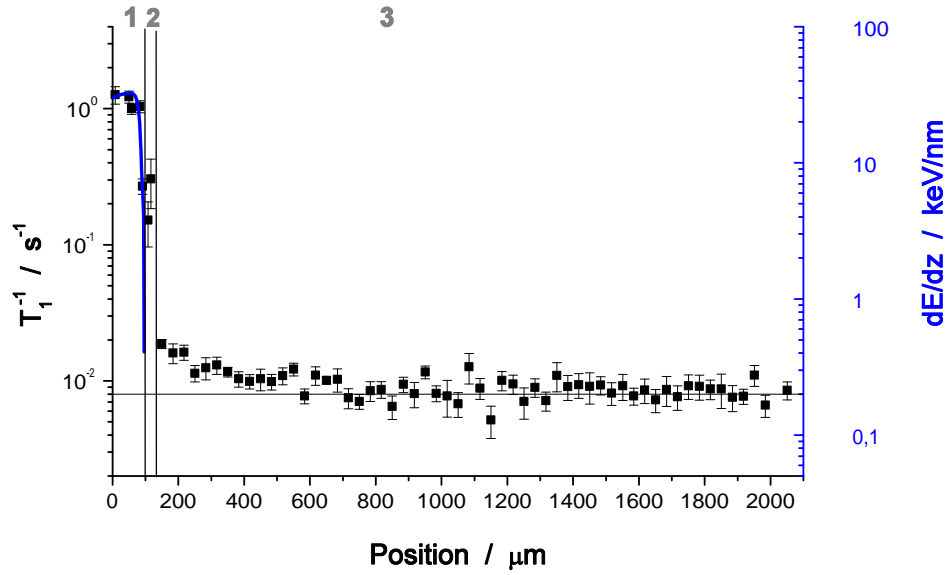


Abbildung 4.4: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Relaxationsratenprofil eines mit $5 \cdot 10^{12} \text{ U/cm}^2$ bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls. Dabei bezeichnet die durchgezogene Kurve den mit der SRIM-Software [57] errechnete Energieverlust. Die horizontale Linie markiert die Spin-Gitter Relaxationsrate von unbestrahltem Lithiumfluorid („Korth normal“).

Während in Bereich 1 aufgrund der Literatur [17, 18] eine erhöhte Spin-Gitter Relaxationsrate zu erwarten war, war es dies in Bereich 3, der sich eindeutig außerhalb der Ionenreichweite befindet, nicht. Trotzdem ist dort die Relaxationsrate um bis zu einem Faktor 3 erhöht, verglichen mit unbestrahltem Lithiumfluorid.

In Abbildung 4.4 ist ein weiteres Relaxationsratenprofil von einem Lithiumfluorid-Kristall zu sehen, der mit $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \text{ U-Ionen/cm}^2$ bestrahlt wurde.

Grundsätzlich sind in diesem Profil dieselben Bereiche wie in der mit $\Phi = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlten Probe zu erkennen. Im Vergleich zu dem der niedriger bestrahlten Probe zeigt dieses Profil in Bereich 1 eine leicht erhöhte Relaxationsrate. Diese Erhöhung ist allerdings viel geringer als der Faktor 50, der zwischen den beiden Fluenzen liegt.

Außerdem ist der Untergrund in Bereich 3 mit ca. $0,008 \text{ s}^{-1}$ viel höher als in Abbildung 4.1, weil es sich bei der hochbestrahlten Probe um einen „Korth normal“-Kristall handelt (siehe Abschnitt 4.2). Trotz des erhöhten Untergrundes ist auch hier eine erhöhte Relaxationsrate in Bereich 3 erkennbar.

4.4 Bleiserie

Alle Kristalle wurden mit ^{208}Pb -Ionen mit einer Energie von 1,78 GeV bestrahlt (siehe 3.1). Bei dieser Bestrahlung ist es zu einigen Unregelmäßigkeiten gekommen. Für $\Phi \geq 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ wurden die Proben am Rand des Halters angebracht, während sie sonst in der Mitte waren. Außerdem wurde nach der Bestrahlung der Proben mit Fluenzen $10^{11} \leq \Phi \leq 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ der Strahl überprüft und festgestellt, dass dieser sehr inhomogen war. Mögliche Folgen davon sind, dass die tatsächliche Fluenz dieser Proben niedriger sein könnte als angegeben und dass die Fluenz sogar über die Fläche einer einzelnen Probe variieren könnte.

Alle Kristalle waren vom Typ „Korth spezial“ (siehe 4.2) und wurden vorher oberflächenbehandelt (siehe Abschnitt 3.4.6).

Optische Absorptionsspektren

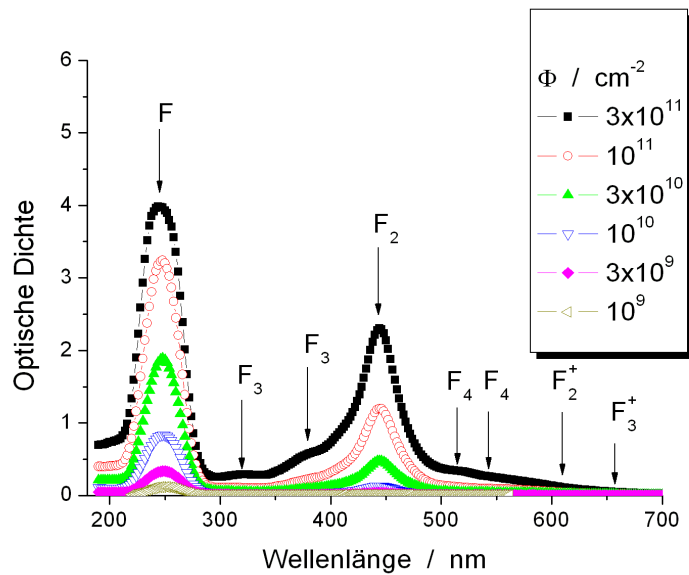


Abbildung 4.5: Optische Dichte versus Wellenlänge für Lithiumfluorid-Kristalle, die mit den in der Legende angegebenen Pb-Ionen-Fluenzen Φ bestrahlt wurden. Diese Messungen wurden von Kurt Schwartz durchgeführt. Die markierten Absorptionsbande verschiedener F_n -Zentren wurden aus [102–104] entnommen.

Kurt Schwartz hat von einigen der bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalle optische Absorptionsspektren aufgenommen (siehe Abschnitt 3.2).

Allerdings wurden diese Messungen nicht an denselben Kristallen durchgeführt, an denen die orts aufgelösten Relaxationsratenprofile gemessen wurden, da die Oberflächenbeschaffenheit dieser Kristalle dies nicht zuließ. Stattdessen wurden die optischen Dichten an „Korth normal“-Lithiumfluorid-Kristallen aufgenommen, die in der gleichen Strahlzeit bestrahlt wurden.

Die Resultate dieser Absorptionsmessungen sind in Abbildung 4.5 dargestellt. In dieser Abbildung sind zum Vergleich die Absorptionsbande verschiedener F_n -Zentren markiert. Da nur F^- , F_2^{+} - und F_3^- -Zentren paramagnetisch sind, sollten alle andere die Kern-Spin-Gitter Relaxationsrate nicht signifikant beeinflussen. Selbst bei der höchsten Fluenz sind keine Beiträge von F_2^{+} -Zentren in dem Spektrum zu erkennen. F_3^- -Zentren treten für $\Phi \geq 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ auf, aber ihre Konzentration ist bei allen beobachteten Fluenzen kleiner als die F^- -Zentrenkonzentration.

^{19}F -NMR

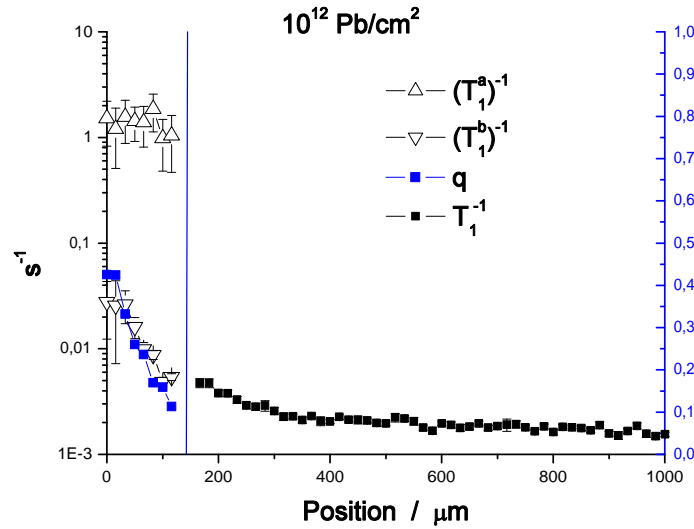


Abbildung 4.6: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsratenprofil eines mit Pb-Ionen ($\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $E = 1,78 \text{ GeV}$) bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls. Für alle Positionen, die links der Trennlinie liegen, wurden die Signalintensitätsprofile biexponentiell gefittet, rechts davon monoexponentiell. Dabei bezieht sich $(T_1^a)^{-1}$ auf die schnell und $(T_1^b)^{-1}$ auf die langsam zerfallende Komponente. Der Parameter q ist der Anteil der schnell zerfallenden Komponente an der gesamten Signalamplitude.

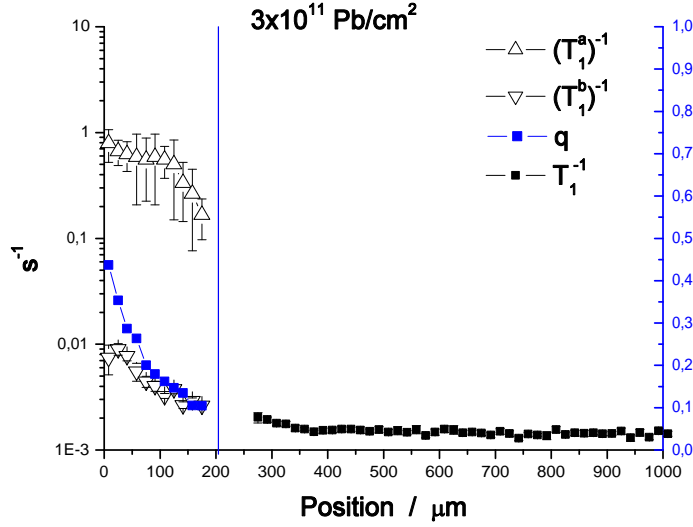


Abbildung 4.7: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsratenprofile eines mit mit Pb-Ionen ($\Phi = 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $E = 1,78 \text{ GeV}$) bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls. Für alle Positionen, die links der Trennlinie liegen, wurden die Signalintensitätsprofile biexponentiell gefittet, rechts davon monoexponentiell. Dabei bezieht sich $(T_1^a)^{-1}$ auf die schnell und $(T_1^b)^{-1}$ auf die langsam zerfallende Komponente. Der Parameter q ist der Anteil der schnell zerfallenden Komponente an der gesamten Signalamplitude.

Die Signalintensitätsprofile der mit den höchsten Fluenzen betrachteten Kristalle weisen auch in Bereich 1 (siehe 4.3) ein ausgeprägt biexponentielles Verhalten auf. Darum wurden sie in diesem Bereich auch biexponentiell gefittet (siehe 4.6 und 4.7).

Mögliche Ursachen für dieses Verhalten könnten entweder ein Durchbiegen der Kristalle sein, wie es bei hohen Fluenzen vorkommen kann (siehe 3.4.5) oder eine Inhomogenität der Fluenz über die Kristalloberfläche. Beides könnte erklären, dass der Anteil der schnellen Komponente q immer unter der Hälfte der gesamten Signalintensität bleibt. Wie in Abbildung 4.1 ist auch bei diesen Messungen wieder eine klare Erhöhung der Relaxationsrate im Bereich 3 zu beobachten.

Während sich in den Abbildungen 4.6 und 4.7 die drei Bereiche (siehe 4.3) nicht eindeutig voneinander abgrenzen lassen, ist dies in Abbildung 4.8 möglich. Die Ausdehnung von Bereich 1 stimmt wieder näherungsweise mit der des errechneten Energieverlustprofils überein.

In Bereich 3 fällt auf, dass die Kurven gegen Endwerte konvergieren, die bis zu 50% voneinander abweichen.

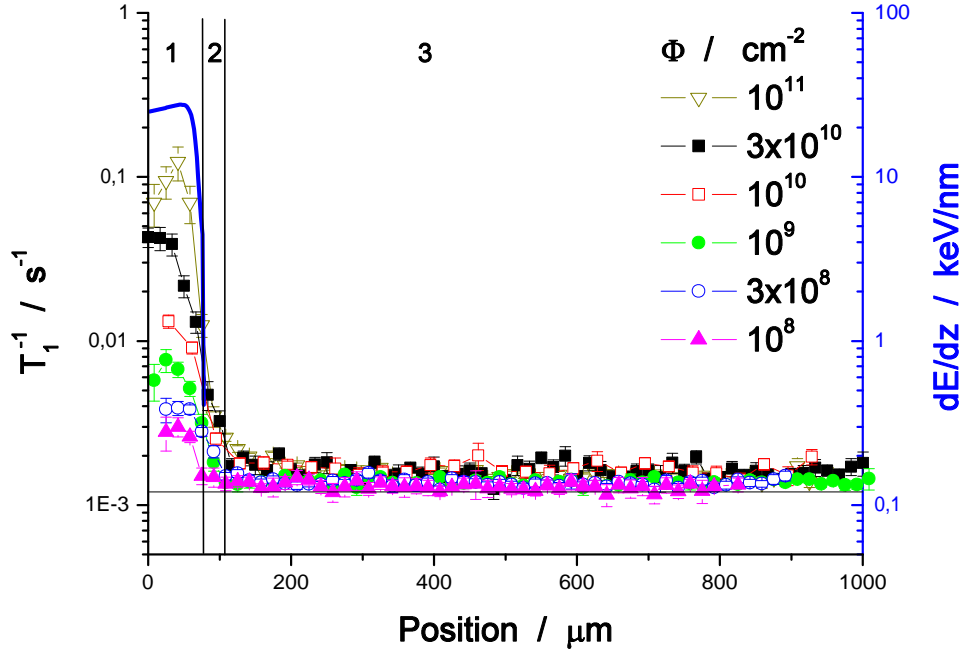


Abbildung 4.8: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsratenprofile von mit Pb-Ionen ($E = 1,78$ GeV) bestrahlten Lithiumfluorid-Kristallen. Die jeweilige Fluenz Φ ist in der Legende angegeben. Die durchgezogene Kurve ist der mittels der SRIM-Software [57] berechnete Energieverlust dE/dz . Die horizontale Linie stellt die Spin-Gitter Relaxationsrate von unbestrahltem Lithiumfluorid dar.

In Abbildung 4.9 ist die strahlungsinduzierte Spin-Gitter Relaxationsrate T_{1rad}^{-1} innerhalb der Ionenreichweite gegen die Fluenz Φ aufgetragen. T_{1rad}^{-1} ist die Differenz zwischen der gemessenen Relaxationsrate und der Relaxationsrate des jeweiligen unbestrahlten Kristalls. Zum Vergleich sind außerdem die aus den optischen Absorptionsmessungen ermittelten F-Zentrenkonzentrationen n_F aufgetragen. Für niedrige Fluenzen steigt T_{1rad}^{-1} , gefittet mit $T_{1rad}^{-1} \propto \Phi^\kappa$, zunächst mit der Fluenz Φ an, allerdings ist κ deutlich kleiner als eins. Etwa bei $\Phi = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ erhöht sich der Exponent κ auf ziemlich genau eins. Bis zu der höchsten vermessenen Fluenz $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ist keine eindeutige Sättigung zu erkennen. Dies steht im klaren Gegensatz zu den optisch ermittelten F-Zentrenkonzentrationen. Diese weisen für $\Phi > 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ein ganz deutliches Sättigungsverhalten auf.

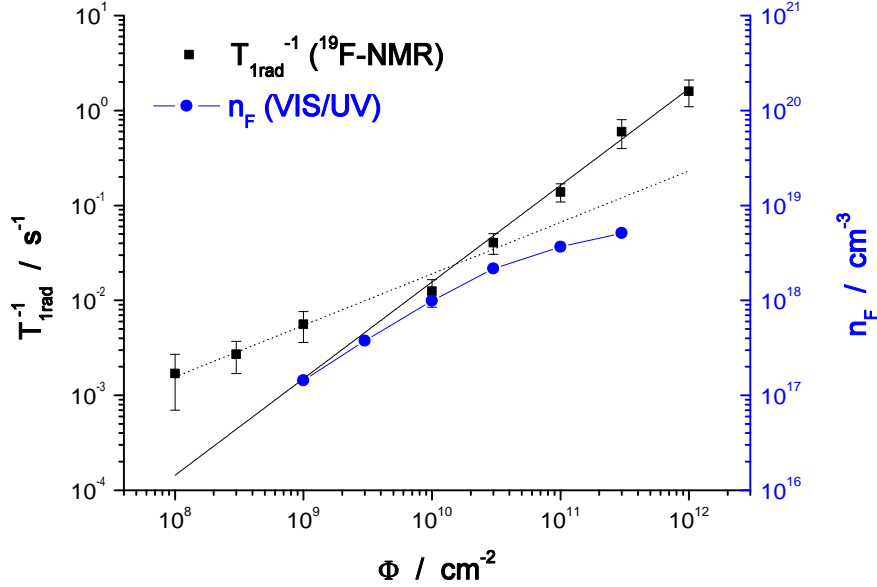


Abbildung 4.9: Strahlungsinduzierte ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsrate $T_{1\text{rad}}^{-1}$ in Bereich 1 gegen die Pb-Fluenz Φ . Die gestrichelte Gerade stellt einen Fit $T_{1\text{rad}}^{-1} \propto \Phi^\kappa$ mit $\kappa = 0,5 \pm 0,3$ und die durchgezogene Gerade mit $\kappa = 1,02 \pm 0,01$ dar. Neben den Relaxationsraten enthält diese Abbildung außerdem noch die aus optischen Absorptionsmessungen bestimmten F-Zentrenkonzentrationen n_F (grau) [105].

^7Li -NMR

An dem mit $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlten Lithiumfluorid-Kristall wurden neben dem ^{19}F - auch das ^7Li -Relaxationsratenprofil gemessen (siehe Abbildung 4.10).

Wie bei den ^{19}F - sind auch bei den ^7Li -NMR-Messungen die Signalintensitätsprofile auch in Bereich 1 biexponentiell. Das Vorgehen war daher analog zu dem unter „ ^{19}F -NMR“ beschriebenen. Vergleicht man ^7Li - mit dem zugehörigen ^{19}F -Relaxationsratenprofil, so fällt auf, dass die ^7Li -Relaxationsraten immer unter den ^{19}F -Relaxationsraten liegen. Dabei unterscheiden sich die $(T_1^a)^{-1}$ innerhalb der Ionenreichweite um fast eine Größenordnung, die T_1^{-1} außerhalb aber nur um einen Faktor 3.

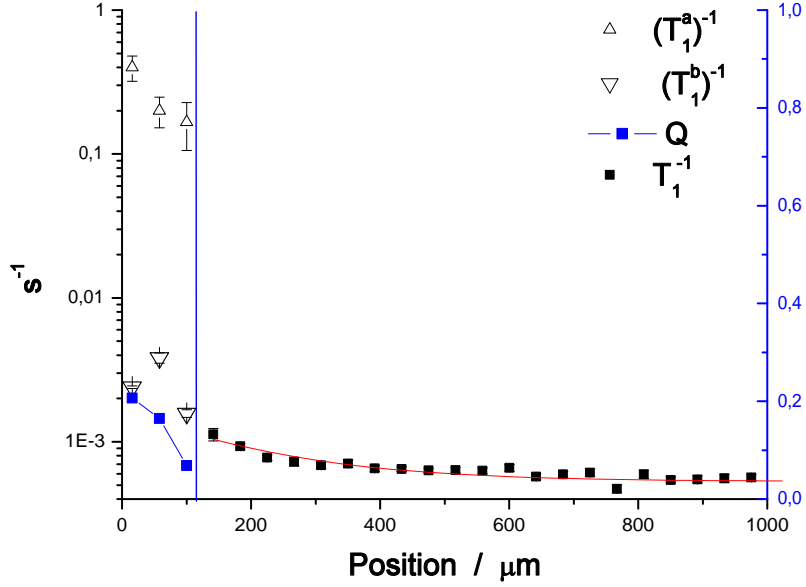


Abbildung 4.10: Ortsaufgelöstes ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter Relaxationsratenprofil eines mit 10^{12} Pb/cm^2 bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls. Für alle Positionen, die links der Trennlinie liegen, wurden die Signalintensitätsprofile biexponentiell gefittet, rechts davon monoexponentiell. Dabei bezieht sich $(T_1^a)^{-1}$ auf die schnell und $(T_1^b)^{-1}$ auf die langsam zerfallende Komponente. Der Parameter $q = \frac{S_a}{S_a + S_b}$ ist der Anteil der schnell zerfallenden Komponente an der gesamten Signalamplitude.

4.5 Xenonserie

Die Lithiumfluorid-Kristalle wurden mit ${}^{130}\text{Xe}$ -Ionen mit einer Energie von 1.44 GeV bestrahlt. Danach wurden sie von mir mit ortsaufgelöster ${}^{19}\text{F}$ - und ${}^7\text{Li}$ -NMR sowie von Kurt Schwartz mit optischer Absorptionsspektroskopie (UV-VIS) und von Klaus-Peter Dinse und Peter Jakes mittels EPR untersucht. Die Ergebnisse sind in [23] veröffentlicht.

EPR

An einigen der Lithiumfluorid-Kristalle dieser Fluenzserie wurden EPR Messungen durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3). Dabei wurden sowohl X-Band- (9,4 GHz) bei 100 und 300 K als auch Hochfeld- (406,4 GHz) Spektren bei 100 K aufgenommen.

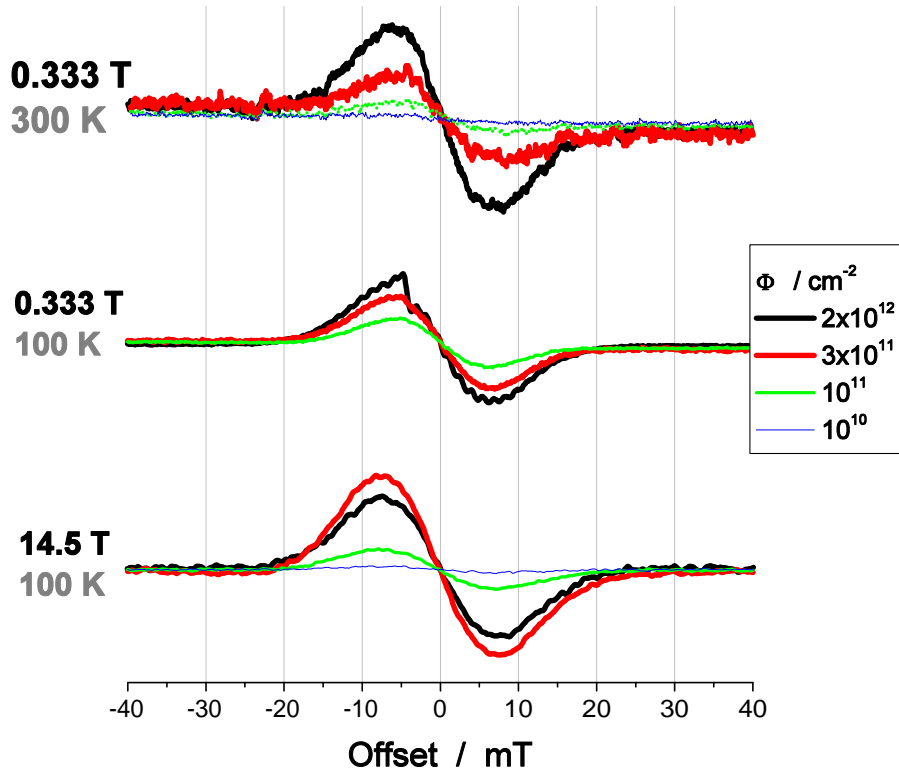


Abbildung 4.11: Flächennormalisierte EPR-Spektren (vor der Hintergrundkorrektur) für Lithiumfluorid-Kristalle, die mit den in der Legende angegebenen Xe-Fluenzen bestrahlt wurden [23]. Die EPR-Spektren wurden bei 0,333 T (100 K und 300 K) sowie bei 14,5 T (100 K) aufgenommen.

Diese Spektren werden in Abbildung 4.11 gezeigt. Auffällig ist, dass sich die Form und die Breite der Spektren weder mit dem Feld noch mit der Temperatur ändert. Alle Spektren können gut durch eine Gauß-artige Linienform mit Intensität $u = u_0 \cdot (B - B_0) \cdot e^{-\frac{(B-B_0)^2}{\Delta B^2}}$ mit einer Peak-zu-Peak-Breite von ca. 15 mT parametrisiert werden.

Aufgrund dieser Frequenzunabhängigkeit kann man schließen, dass für die Liniengbreite unaufgelöste Hyperfeinwechselwirkung und nicht g-Faktoranisotropie verantwortlich ist. In einigen der bei 100 K aufgenommenen X-Band-Spektren lassen sich bereits leichte Ansätze von Modulationen erkennen, wie sie durch Hyperfeinstruktur hervorgerufen werden. Die Periodizität dieser Modulationen stimmt gut mit der in [107] publizierten überein.

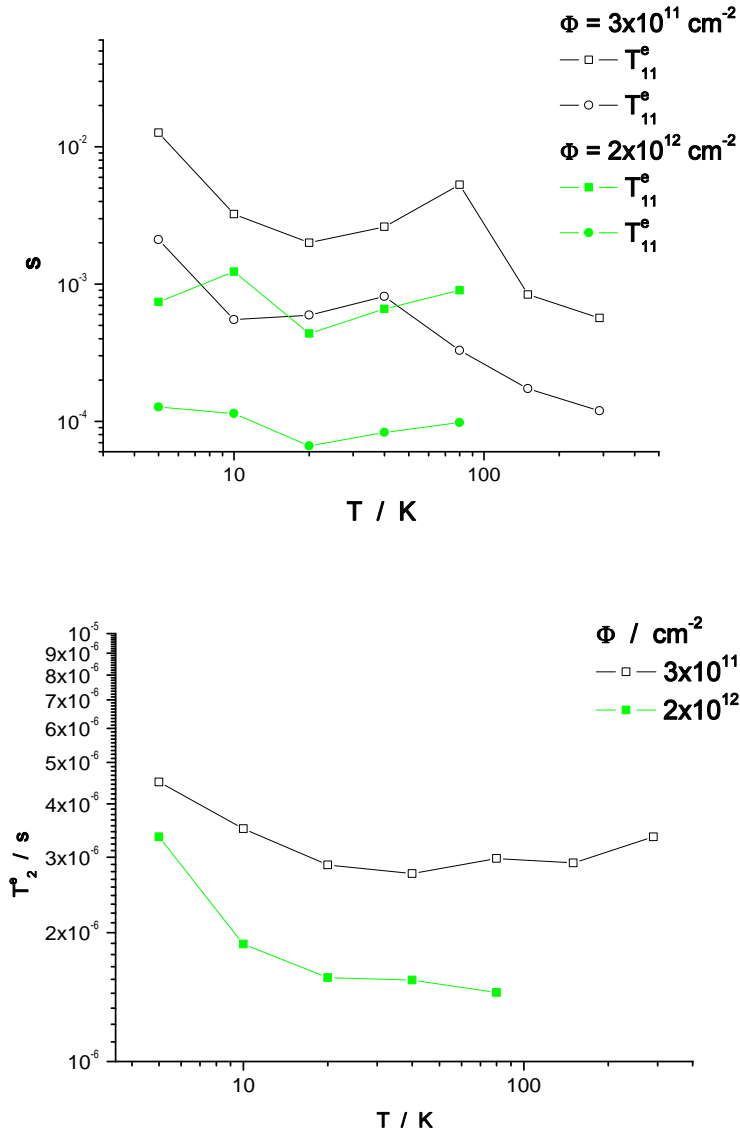


Abbildung 4.12: Ergebnisse der gepulsten EPR-Experimente bei 240 GHz [106] an Lithiumfluorid-Kristallen, die mit Pb-Ionen ($E = 1,78 \text{ GeV}$) bestrahlt wurden. Oben: Ergebnisse der Saturation-Recovery-Experimente. Die elektronische Spin-Gitter Relaxation verläuft näherungsweise bi-exponentiell. T_{11}^e bezieht sich auf die langsame und T_{12}^e auf die schnelle Komponente. Unten: Ergebnisse der 2-Puls-Echoexperimente. T_2^e ist die elektronische Spin-Spin Relaxationszeit.

Mit Hilfe der X-Band-Ergebnisse wurden die Konzentrationen an paramagnetischen Defekten berechnet. Diese werden in Abbildung 4.15 gezeigt und mit der F-Zentrenkonzentration und der Spin-Gitter Relaxationsrate verglichen.

Bei den Hochfeld-EPR-Spektren ist außerdem zu bemerken, dass anders als bei den X-Band-Spektren, die Signalintensität bei einer Erhöhung der Fluenz von $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ auf $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ abnimmt.

In Abbildung 4.12 sind außerdem die Ergebnisse von gepulsten EPR-Experimente zu sehen, die von Dinse et al [106] bei 240 GHz am NHMFL durchgeführt wurden. In der obigen Abbildung sind diese elektronischen Relaxationszeiten gegen die Temperatur aufgetragen. Man erkennt, dass zwischen der langsamen Komponente T_{11}^e und der schnellen T_{12}^e jeweils ein Faktor 3-5 liegt.

Möglicherweise könnte dieser biexponentielle Magnetisierungsverlauf auf spektrale Diffusion zurückzuführen sein.

Außerdem ist zu beobachten, dass die elektronische Spin-Gitter Relaxation bei der mit $\Phi = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlten Probe deutlich schneller verläuft als bei der geringeren Fluenz.

Die elektronische Spin-Spin Relaxationszeit T_2^e ist oberhalb 10 K kaum temperaturabhängig. Zwischen der niedrigen und der hohen Fluenz nimmt T_2^e um einen Faktor von ca. 2 ab.

Optische Absorptionsspektren

Auch zu dieser Fluenzserie wurden wieder begleitende optische Absorptionsmessungen durchgeführt. Die Struktur der optischen Absorptionsspektren in Abbildung 4.13 stimmt weitgehend mit der von mit Pb-Ionen bestrahlten Kristallen überein (siehe Abschnitt 4.4).

Allerdings ist der Untergrund über das gesamte Spektrum höher als bei der Bleiserie. Außerdem sind die Linien aller komplexen F_n -Zentren stärker ausgeprägt. Die optischen Dichten bei 250 nm (F-Zentren) unterscheiden sich dagegen bei beiden Fluenzserien nur geringfügig.

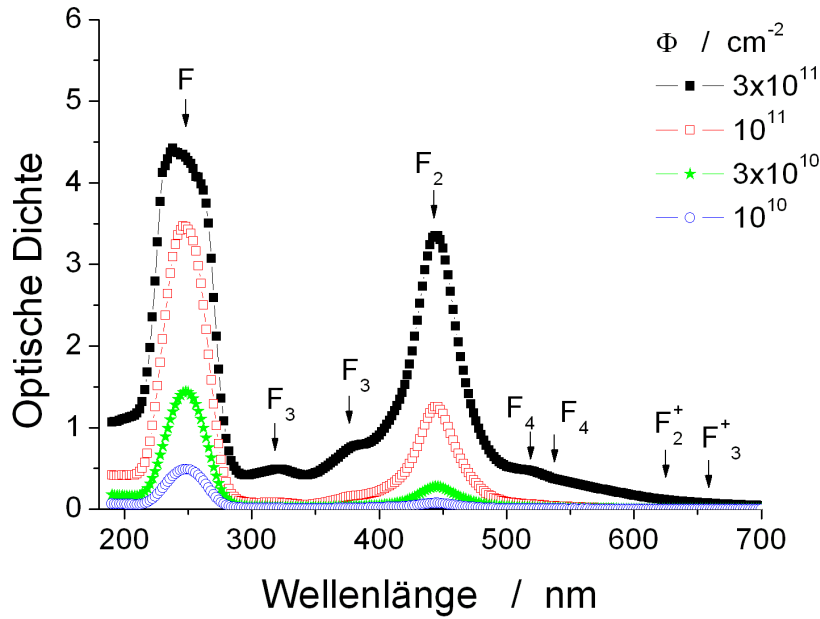


Abbildung 4.13: Optische Dichte versus Wellenlänge für Lithiumfluorid-Kristalle, die mit den in der Legende angegebenen Xe-Ionen-Fluenzen Φ bestrahlt wurden [23]. Die markierten Absorptionsbande verschiedener F_n -Zentren wurden aus [102,103,107] entnommen.

¹⁹F-NMR

Die orts aufgelösten Relaxationsratenprofile dieser Kristalle sind in Abbildung 4.14 aufgetragen. Auch hier sind wieder deutlich drei Bereiche voneinander zu unterscheiden (siehe Abschnitt 4.3). Die Ausdehnung des ersten Bereiches stimmt wieder in etwa mit der Ionenreichweite überein, welche mit der SRIM-Software berechnet wurde [57].

Für alle Fluenzen Φ ist eine deutliche Erhöhung der strahleninduzierten Relaxationsrate in Bereich 3 - verglichen mit dem Untergrund - zu beobachten.

Aus Abbildung 4.15 geht die Fluenzabhängigkeit der strahleninduzierten Spingitter Relaxationsrate T_{1rad}^{-1} innerhalb der Ionenreichweite hervor. Zum Vergleich sind außerdem die aus optische Absorptionsmessungen gewonnenen F-Zentrenkonzentrationen n_F sowie die aus den X-Band-EPR Messungen ermittelten totalen Konzentrationen an paramagnetischen Zentren n_e aufgetragen.

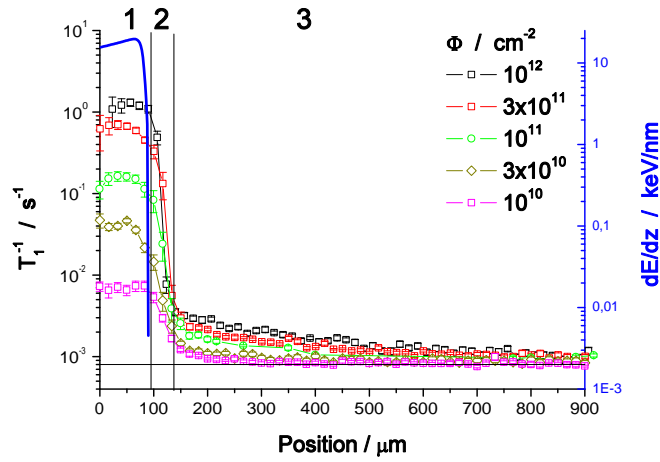


Abbildung 4.14: Ortsaufgelöste ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsratenprofile von Lithiumfluorid-Kristallen, die mit Xe-Ionen ($E = 1,44 \text{ GeV}$) bestrahlt wurden. Die Fluenzen Φ werden in der Legende den einzelnen Kurven zugeordnet. Die vertikalen Linien trennen die Bereiche 1 - 3. Die durchgezogene Kurve stellt den mit Hilfe des SRIM Programms [57] errechneten Energieverlust dar. Die horizontale Linie markiert die Relaxationsrate von unbestrahltem Lithiumfluorid.

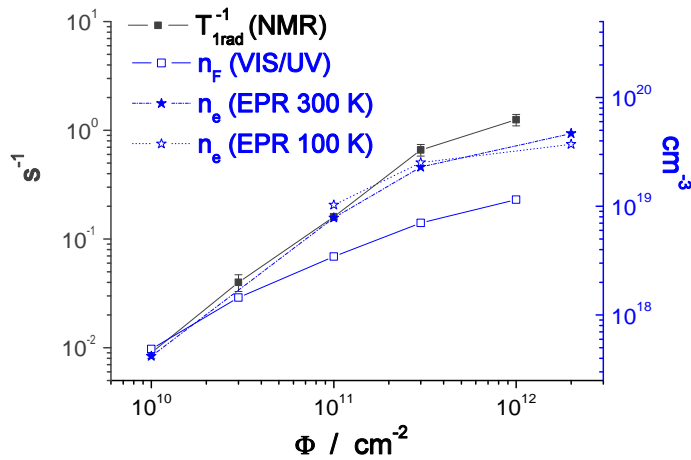
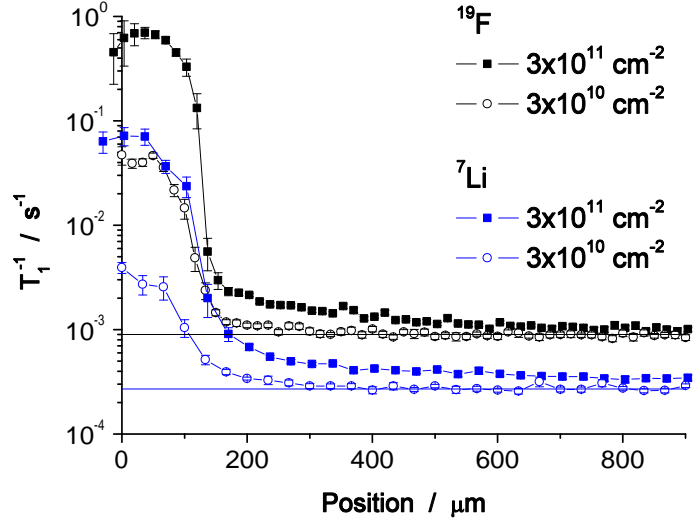


Abbildung 4.15: Strahlungsinduzierte ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsrate T_{1rad}^{-1} innerhalb der Ionenreichweite, optisch bestimmte F-Zentrenkonzentration und die totale Konzentration an paramagnetischen Zentren, die mittels X-Band EPR bei 100 und 300 K bestimmt wurden, gegen die Xe-Ionen Fluenz Φ .

Abbildung 4.16: Ortsaufgelöste ^{19}F - und ^7Li -Relaxationsratenprofile von Lithiumfluorid-Kristallen, die mit ^{130}Xe -Ionen ($E = 1,44 \text{ GeV}$) bestrahlt wurden. Die Fluenzen Φ und die Kerne werden in der Legende den einzelnen Kurven zugeordnet. Die horizontalen Linien markieren die ^7Li - (grau) und die ^{19}F -Relaxationsrate (schwarz) von unbestrahltem Lithiumfluorid.



In Abbildung 4.15 ist zu sehen, dass bei niedrigen Fluenzen T_{1rad}^{-1} und n_e proportional zur Fluenz ansteigen. Lediglich ab $\Phi > 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ist eine leichte Tendenz zur Sättigung zu erkennen. Die Sättigung der F-Zentrenkonzentration tritt dagegen, in Übereinstimmung mit [108], bereits bei erheblich niedrigeren Fluenzen auf.

^7Li -NMR

An den Kristallen, die mit den Fluenzen $\Phi = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und $\Phi = 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt wurden, wurden zusätzlich zu den ^{19}F - auch ^7Li -Relaxationsratenprofile gemessen.

In Abbildung 4.16 werden die ^7Li - mit den ^{19}F -Relaxationsratenprofilen verglichen. In den ^7Li -Profilen finden sich dieselben Bereiche wie in den ^{19}F -Profilen. Allerdings liegen die ^7Li -Relaxationsraten immer unter denen von ^{19}F . Der Faktor zwischen ihnen ist für beide Fluenzen derselbe. Allerdings beträgt er in Bereich 1 etwa eine Größenordnung, in Bereich 3 aber nur noch ca. 3-4.

Auch in den ^7Li -Relaxationsratenprofilen ist eine deutlich erhöhte Relaxationsrate im Bereich 3 festzustellen.

4.6 Kohlenstoffserie

Alle Kristalle wurden mit ^{12}C -Ionen mit einer Energie von 133 MeV bestrahlt (siehe Abschnitt 3.1) und waren vom Typ „Korth spezial“ (siehe 4.2). Sie wurden zudem vor der Bestrahlung Oberflächen behandelt (siehe Abschnitt 3.4.6).

Während der Bestrahlung ist eine Störung aufgetreten: Der Ionenstrom hat sich während der Bestrahlung unkontrolliert geändert. Diese Störung wurde nachträglich ausgeglichen. Aber die angegebenen Fluenzen haben aufgrund dessen einen Fehler von 50% anstatt 20 % (siehe 3.1).

Optische Absorptionsspektren

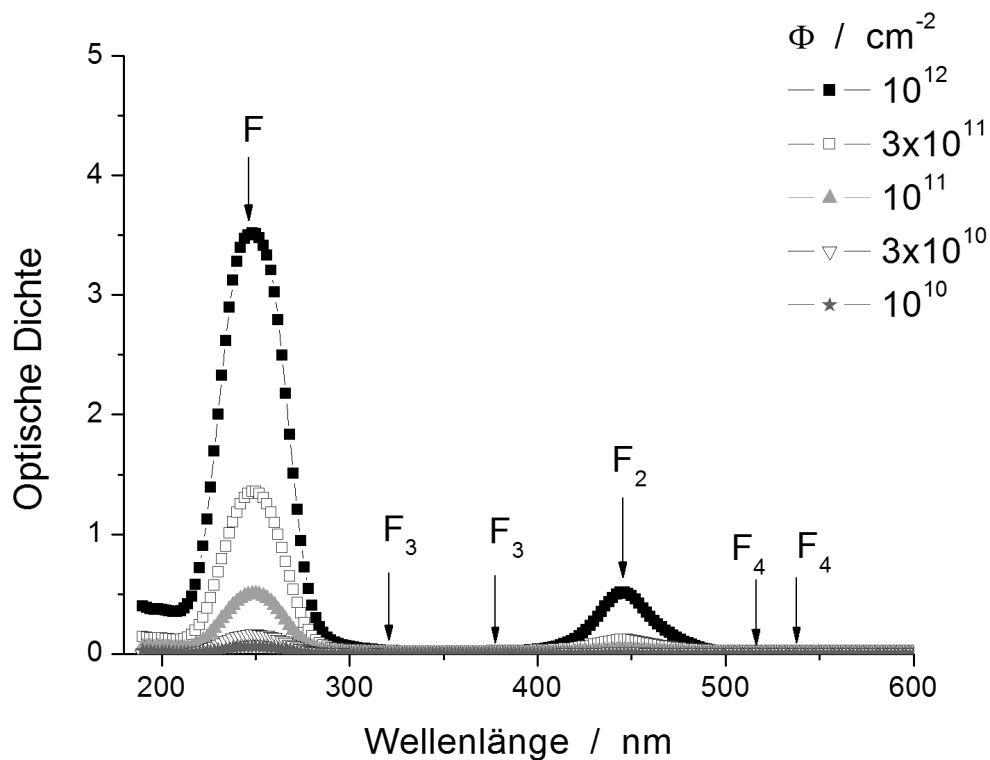


Abbildung 4.17: Optische Dichte einiger mit Kohlenstoffionen ($E = 133 \text{ MeV}$) bestrahlter Lithiumfluorid-Kristalle [105] in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die markierten Absorptionsbande verschiedener F_n -Zentren wurden aus [102, 103, 107] entnommen.

In Abbildung 4.17 sind die optischen Absorptionsspektren der mit Kohlenstoffionen bestrahlten Kristalle aufgetragen. Im Vergleich zu denen der mit Xenon und Blei bestrahlten Proben fällt auf, dass zum einen bei derselben Fluenz etwa 20% weniger F-Zentren entstehen und außerdem der Anteil an höheren F_n -Zentren viel geringer ist. So beträgt hier etwa bei der mit 10^{12} C/cm² bestrahlten Probe die F_2 -Zentren Konzentration nur etwa 1/7 derjenigen, die an der mit 10^{12} Xe/cm² bestrahlten Probe gemessen wurde (siehe Abbildung 4.13). Beiträge von höheren F_n -Zentren sind in Abbildung 4.17 selbst bei der höchsten Fluenz nicht zu erkennen.

¹⁹F-Spin-Gitter Relaxationsraten

Insgesamt wurden von sechs mit unterschiedlichen Fluenzen bestrahlten Lithiumfluorid-Kristallen ¹⁹F-Relaxationsratenprofile gemessen.

Wie in Abbildung 4.19 zu sehen ist, stimmt die Form des Relaxationsratenprofils für $\Phi = 10^{12}$ cm⁻² in Bereich 1 gut mit dem Energieverlustprofil $dE/dz(z)$ überein, das mit Hilfe der SRIM-Software [57] errechnet wurde.

In Bereich 3 fällt wieder auf, dass die Kurven gegen Endwerte konvergieren, die bis zu 50% voneinander abweichen.

In Abbildung 4.18 ist die strahleninduzierte Relaxationsrate T_{1rad}^{-1} im Peak in Abhängigkeit von der ¹²C Fluenz Φ aufgetragen. Die strahleninduzierte Relaxationsrate ist die Differenz zwischen der gemessenen Relaxationsrate und der Relaxationsrate von unbestrahltem Lithiumfluorid. Auffällig ist ein Knick zwischen $\Phi = 3 \cdot 10^{10}$ und $\Phi = 10^{11}$ cm⁻². Auch die Steigung erhöht sich leicht.

Zum Vergleich enthält Abbildung 4.18 außerdem die F-Zentrenkonzentrationen, die mittels optischer Absorptionsspektroskopie ermittelt wurden [105]. Diese zeigen keinen Knick, sondern wachsen ohne erkennbare Sättigung gemäß $n_F \approx \cdot \Phi^n$ mit $n = 0,82 \pm 0,02$. Für $\Phi \geq 10^{11}$ folgt T_{1rad}^{-1} demselben Potenzgesetz.

Eine Erhöhung der Relaxationsrate in Bereich 3 im Vergleich zum Untergrund ist hier nur bei $\Phi = 10^{12}$ cm⁻² zu erkennen (siehe Abbildung 4.19). Für geringere Fluenzen ist eine Erhöhung nicht eindeutig festzustellen.

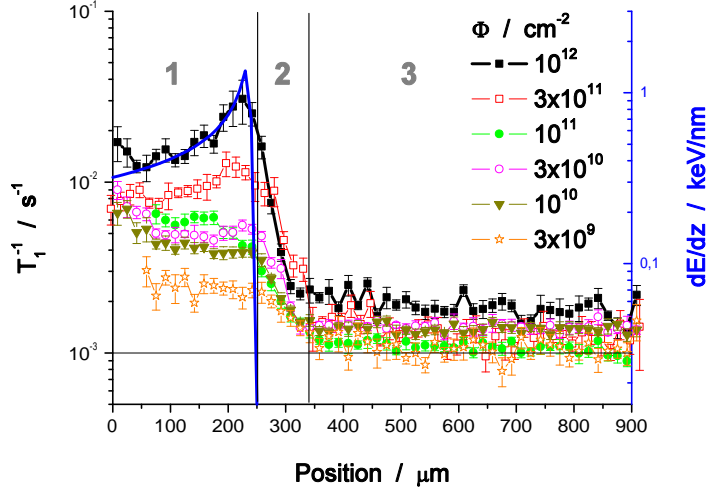


Abbildung 4.18: Ortsaufgelöste ^{19}F -Relaxationsratenprofile von Lithiumfluorid-Kristallen, die mit C-Ionen ($E = 133 \text{ MeV}$) bestrahlt wurden. Die jeweiligen Fluenzen sind in der Legende angegeben. Die durchgezogene Kurve ist der mit Hilfe der SRIM-Software [57] berechnete Energieverlust dE/dz . Die horizontale Linie markiert die Spin-Gitter Relaxationsrate von unbestrahltem Lithiumfluorid.

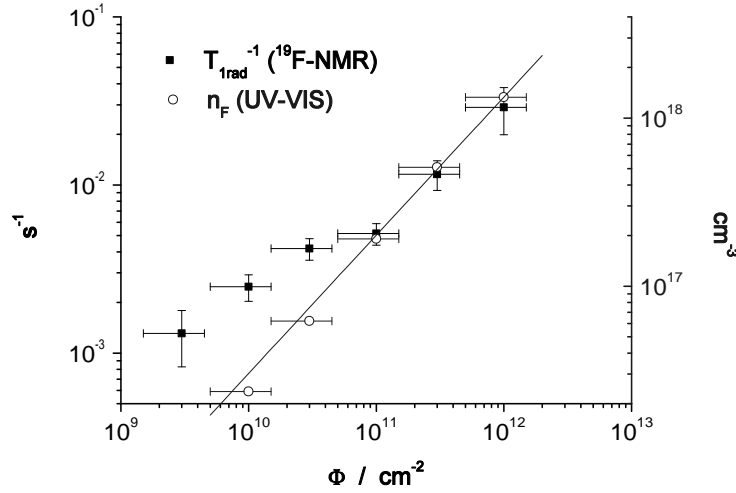


Abbildung 4.19: Strahleninduzierte ^{19}F -Relaxationsrate T_{1rad}^{-1} im lokalen Maximum am Ende der Ionenreichweite in Abhängigkeit von der C-Fluenz Φ . Zum Vergleich sind die aus optischen Absorptionmessungen (UV-VIS) bestimmten F-Zentrenkonzentrationen [105] aufgetragen. Die durchgezogene Fitkurve ist von der Form $n_F \propto \Phi^n$ mit $n = 0,82 \pm 0,02$.

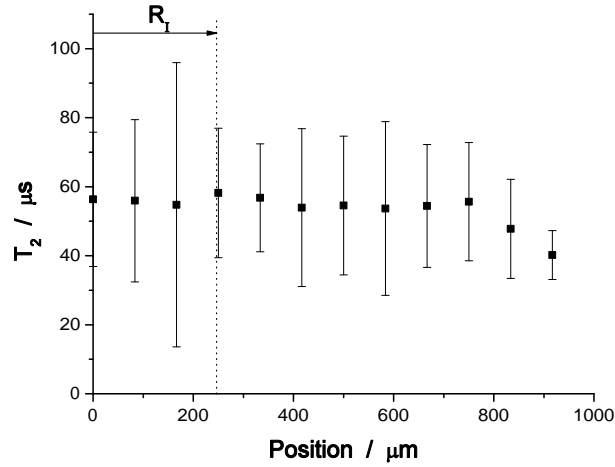


Abbildung 4.20: Ortsaufgelöste ^{19}F -Spin-Spin Relaxationszeiten T_2 eines mit Kohlenstoffionen ($\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $E = 133 \text{ MeV}$) bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls. R_I ist dabei die Ionenreichweite.

^{19}F -Spin-Spin Relaxation

Im Falle des mit $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlten Kristalls wurde außerdem die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 ortsaufgelöst (Schichtdicke $\Delta z = 17 \mu\text{m}$) gemessen (siehe Abbildung 4.20). Bezüglich T_2 gibt es keine Unterschiede zwischen Bereichen innerhalb und außerhalb der Ionenreichweite. Eine Mittelung über alle Positionen ergibt $T_2 = (53,5 \pm 1,5) \mu\text{s}$.

^7Li -NMR

An dem Kristall mit $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ wurde neben dem ^{19}F - auch das ^7Li -Relaxationsratenprofil gemessen. Wie in Abbildung 4.21 zu sehen ist, haben beide Profile die gleiche Form.

Sowohl im Peak wie auch im Bereich weit außerhalb der Ionenreichweite sind die ^{19}F -Relaxationsraten ca. einen Faktor 3-4 höher als die ^7Li -Relaxationsraten.

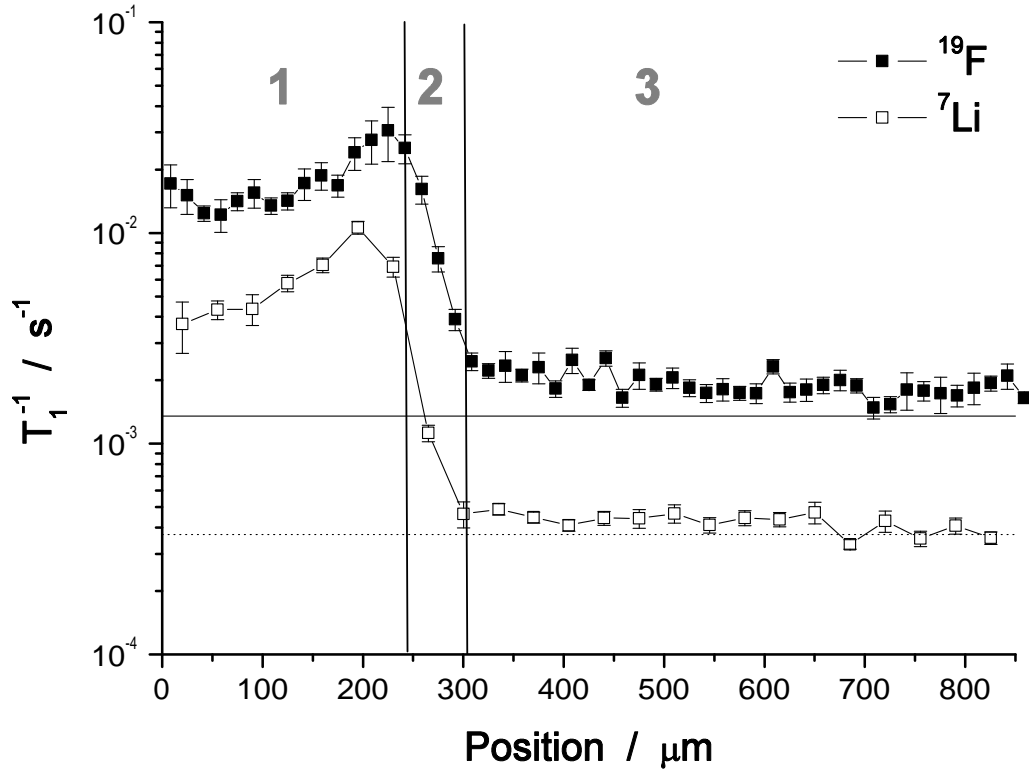


Abbildung 4.21: Ortsaufgelöste ^{19}F - (volle Symbole) und ^7Li - (leere Symbole) Relaxationsratenprofile eines mit $\Phi = 10^{12} \text{ C/cm}^2$ bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls. Die horizontalen Linien markieren die jeweiligen (durchgezogen: ^{19}F , gestrichelt: ^7Li) Spin-Gitter Relaxationsraten von unbestrahltem Lithiumfluorid. Die Abszisse ist in (1) einen Bereich innerhalb der Ionenreichweite, (2) einen Übergangsbereich und einen Bereich außerhalb der Ionenreichweite unterteilt (siehe Abschnitt 4.3).

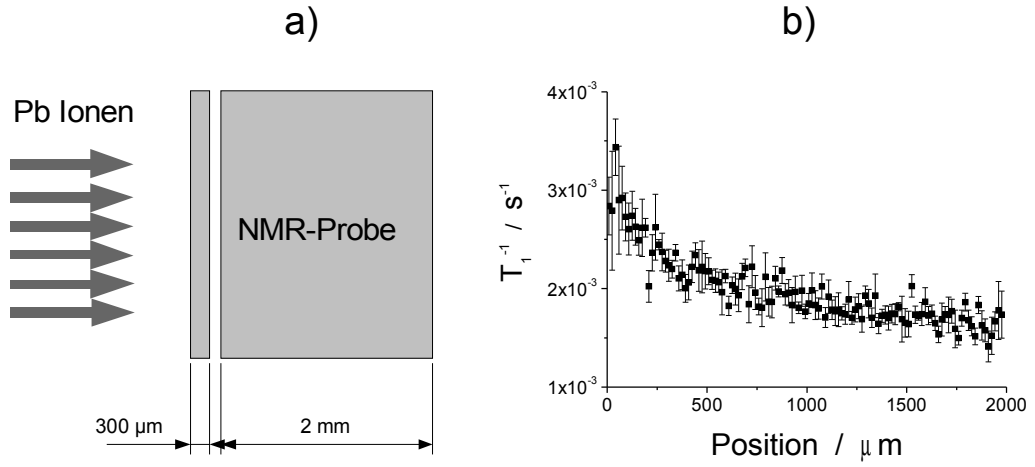


Abbildung 4.22: a) Bestrahlungsanordnung von zwei mechanisch entkoppelten Lithiumfluorid-Kristallen. b) Ortsaufgelöstes ^{19}F -Relaxationsratenprofil, gemessen an dem hinteren Kristall, wie in a) skizziert.

4.7 Mechanisch entkoppelte Kristalle

Es ist bekannt, dass Schwerionenbestrahlung zu mechanischen Spannungen in Kristallen führt [96,97]. Wie man in Abbildung 4.23 sieht, erstreckt sich auch die Versetzungsdichte in Bereiche weit außerhalb der Ionenreichweite.

Dies gab Anlass für die Hypothese, dass die Erhöhung der Spin-Gitter Relaxationsraten jenseits der Ionenreichweite (siehe 4.3) auf mechanische Spannungen zurückzuführen sein könnte. Zwar können statische Versetzungen die Spin-Gitter Relaxationsrate nicht direkt beeinflussen, aber es wären indirekte Auswirkungen denkbar, etwa über eine Verkürzung der elektronischen Relaxationszeiten durch Modifikation des Phononenspektrums [110]. Diese Hypothese wurde experimentell getestet.

Zwei Lithiumfluorid-Kristalle wurden wie in Abbildung 4.22 (a) dargestellt, hintereinander arrangiert. Dieser mechanisch entkoppelte Stapel wurde dann wie skizziert mit Pb-Ionen bestrahlt ($E = 1,78 \text{ GeV}$, $\Phi = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Die Reichweite solcher Ionen beträgt ca. $76 \mu\text{m}$ [57], sie werden daher im vorderen, $300 \mu\text{m}$ dicken Kristall komplett gestoppt.

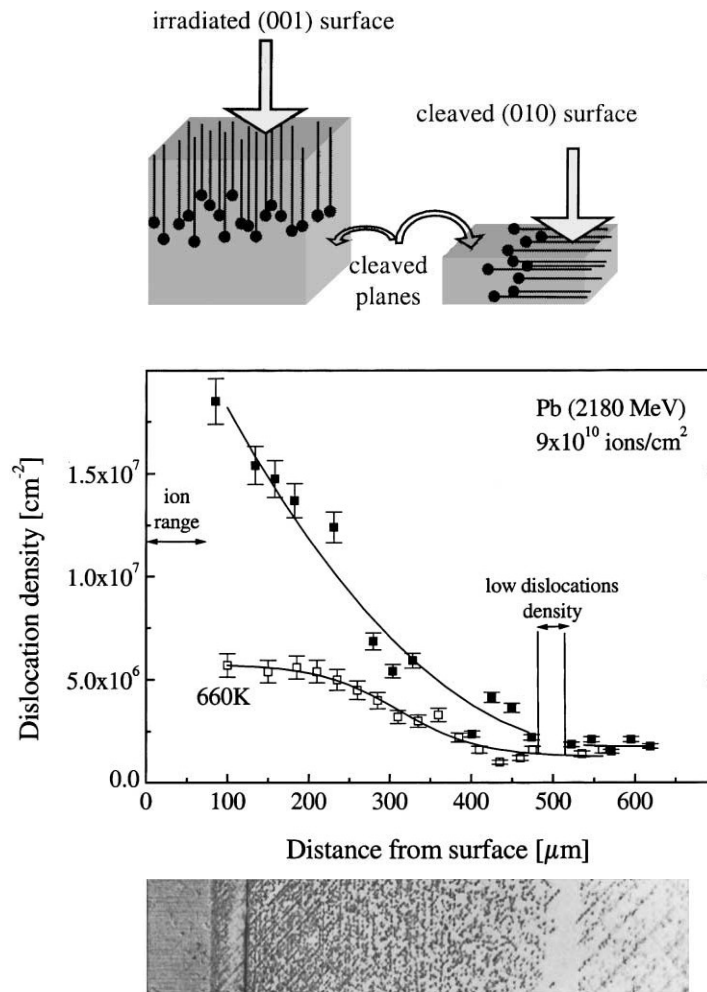
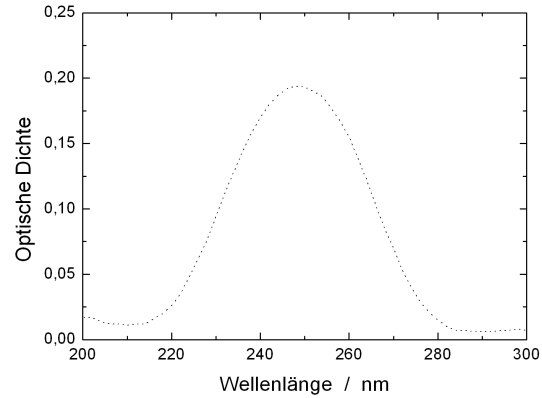


Abbildung 4.23: Oben: Bestrahlt wurde die (001) Oberfläche eines Lithiumfluorid-Kristalls mit Pb-Ionen einer Energie von 2,18 GeV. Danach wurde ein Stück dieses Kristalls abgespalten. Die (010) Ebene wurde angeätzt und die Versetzungsdichte auf dieser Ebene unter einem Lichtmikroskop ausgezählt. Mitte: Versetzungsdichte in Abhängigkeit von dem Abstand zur Kristalloberfläche. Die vollen Symbole beziehen sich auf die Versetzungsdichte direkt nach der Bestrahlung, die leeren auf die, die nach tempern bei 660 K gemessen wurde. Unten: Lichtmikroskopbild der (010) Oberfläche des Kristalls. Der Maßstab entspricht dem der Abszisse der darüber befindlichen Auftragung. Diese Abbildungen wurden aus [96] entnommen.

Abbildung 4.24: Optische Dichte eines mit U-Ionen ($E = 2,5 \text{ GeV}$, $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls bei dem der Bereich, der sich innerhalb der Ionenreichweite befand, vor der Messung entfernt wurde (aus [23]). Die optische Dichte bei 250 nm entspricht einer F-Zentren Flächendichte $N_F = 1,76 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.



Nach der Bestrahlung wurde das orts aufgelöste Relaxationsratenprofil des hinteren Kristalls gemessen (siehe Abbildung 4.22 (b)), der sich während der Bestrahlung vollständig außerhalb der Ionenreichweite befunden hatte. Offensichtlich ist die Relaxationsrate im hinteren Kristall deutlich erhöht. Zumindest qualitativ hat dessen Relaxationsratenprofil dieselbe Form, wie sie schon vielfach an mechanisch gekoppelten Proben beobachtet wurde, z. B. in den Abbildungen 4.6 und 4.7.

4.8 F-Zentren außerhalb der Ionenreichweite

Um den Relaxationsmechanismus jenseits der Ionenreichweite zu untersuchen, wurden von Kurt Schwartz [105] weitere optische Absorptionsmessungen durchgeführt: Ein Lithiumfluorid-Kristall wurde mit ^{238}U -Ionen ($E = 2,5 \text{ GeV}$, $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurden die oberen $110 \mu\text{m}$ des $2,2 \text{ mm}$ dicken Kristalls entfernt. Da die Ionenreichweite (inklusive Streuung weniger als $92 \mu\text{m}$ [57]) betrug, war somit sichergestellt, dass sich der gesamte verbleibende Kristall während der Bestrahlung außerhalb der Ionenreichweite befand.

An diesem Restkristall wurde dann die optische Absorption gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.24 zu sehen. Die gemessene optische Dichte entspricht einer F-Zentrenflächendichte $N_F = 1,76 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Dieselbe Flächendichte würde man durch eine normale Bestrahlung mit einer Fluenz von $\Phi = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ mit U-Ionen derselben Energie erzeugen.

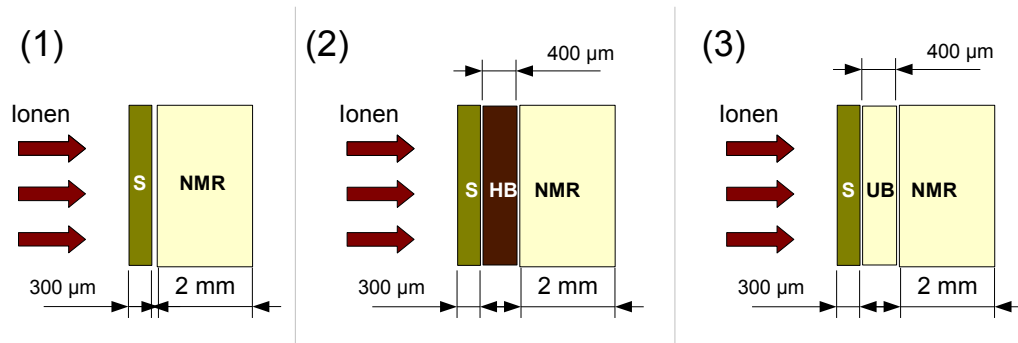


Abbildung 4.25: Bestrahlungsskizze. Dabei bedeutet „S“ „Stopper“, „NMR“ bezeichnet den Lithiumfluorid-Kristall, an dem nach der Bestrahlung die NMR-Experimente durchgeführt wurden, „HB“ ist ein zuvor mit $2,5 \cdot 10^{13} \text{ C/cm}^2$ bestrahlter und „UB“ ist ein unbestrahlter Lithiumfluorid-Kristall. Die Aufbauten 1-3 wurden mit $5 \cdot 10^{12} \text{ Au/cm}^2$ bestrahlt.

4.9 Vorbestrahlte Kristalle

Ziel dieses Experimentes war es zu untersuchen, ob das strahleninduzierte Relaxationsprofil in Bereich 3 von der Defektkonzentration in Bereich 1 abhängt. Um diesen Effekt von dem einer höheren Ionenfluenz trennen zu können, wurden Stapel aus Lithiumfluorid-Kristallen verwendet, von denen einer bereits zuvor bestrahlt worden war. Die Experimente sind in Abbildung 4.25 skizziert:

1. Dieses Experiment ist analog zu dem in Abschnitt 4.7 beschriebenen: Die Ionen werden im vorderen Lithiumfluorid-Kristall (S) gestoppt, so dass der Lithiumfluorid-Kristall dahinter keiner direkten Ionenbestrahlung ausgesetzt ist.
2. Bei diesem Aufbau wurde zwischen dem Stopper (S) und der NMR-Probe (NMR) noch ein mit $2,5 \cdot 10^{13} \text{ C/cm}^2$ bestrahlter Lithiumfluorid-Kristall eingefügt.
3. Hier wurde der vorbestrahlte Kristall in der Mitte durch einen unbestrahlten ersetzt.

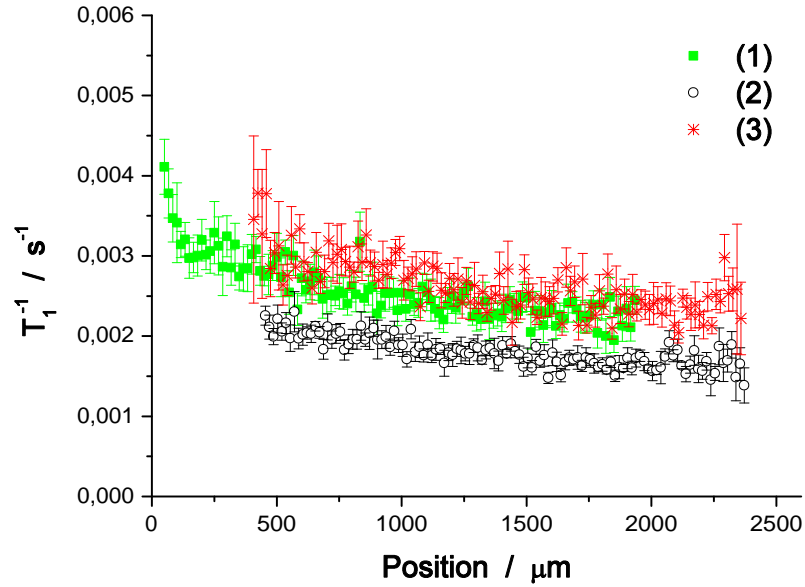


Abbildung 4.26: Ortsaufgelöste ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsratenprofile, die an den in Abbildung 4.25 mit „NMR“ bezeichneten Proben gemessen wurden.

In Abbildung 4.26 sind die Ergebnisse dieser Experimente zu sehen. Die Relaxationsprofile der in Experiment (1) und (3) bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalle unterscheiden sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht innerhalb ihres gemeinsamen Messbereiches. Das Relaxationsprofil von Probe (2) scheint dagegen um ca. 10^{-3} s^{-1} reduziert. Die Länge, über die die strahleninduzierte Relaxationsrate abfällt, ist dagegen dieselbe wie für die Proben (1) und (3).

Wie in Abschnitt 4.2 bereits festgestellt wurde, kann die Relaxationsrate von unbestrahlten Lithiumfluorid-Kristallen (die natürlich alle dem gleichen Typ „Korth spezial“ angehören) durchaus variieren. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Diskrepanz zwischen den Relaxationsraten in (2) und in (1,3) lediglich dadurch verursacht wird.

Um sicherzugehen wäre es notwendig diese Experimente zu wiederholen. Dabei müssten die Relaxationsratenprofile der Proben aber zusätzlich bereits vor der Bestrahlung gemessen werden. Durch Vergleich der Relaxationsraten vor und nach der Bestrahlung wäre es dann möglich zu unterscheiden, ob die Diskrepanz zwischen den Relaxationsraten wirklich auf die unterschiedlichen Bestrahlungsanordnungen zurückzuführen sind.

4.10 Diskussion

4.10.1 Relaxationsrate innerhalb der Ionenreichweite

In Abbildung 4.27 und 4.28 sind die maximalen strahleninduzierten Relaxationsraten in Bereich 1 und die F-Zentrenkonzentrationen gegen die Fluenz aufgetragen. Die F-Zentrenkonzentrationen in Pb-bestrahlten Lithiumfluorid stimmen gut mit denen aus [94] überein. In beiden Auftragungen fällt auf, dass die jeweiligen Datenreihen zu Kohlenstoffprojektilen deutlich unter den anderen liegen. Dies ist auf deren geringeren Energieverlust zurückzuführen.

Trägt man die Relaxationsraten und F-Zentrenkonzentrationen stattdessen über die Dosis $D_E = \frac{\Phi}{\rho_{LiF}} \cdot \frac{dE}{dz}$ auf, so liegen alle Datenpunkte mehr oder weniger auf einer zusammenhängenden Kurve (siehe Abbildung 4.29). In Abbildung 4.30 ist allerdings zu erkennen, dass die F-Zentrenkonzentration in den Pb-bestrahlten Kristallen früher und auf niedrigerem Niveau in Sättigung geht, als bei Xe-Bestrahlung. Dieser Effekt ist bekannt und wurde bereits in [94] publiziert.

Ein analoger Effekt ist in Abbildung 4.29 nicht zu erkennen. Lediglich die mit $\Phi = 5 \cdot 10^{12}$ U/cm² bestrahlte Probe zeigt, dass es überhaupt zu einer Sättigung kommt.

Auch die an der Xenonserie mittels EPR bestimmte Konzentration an paramagnetischen Zentren n_e (siehe Abbildung 4.28) zeigt nicht dasselbe Sättigungsverhalten wie $n_F(\Phi)$.

Eine mögliche Erklärung dafür, dass bei hohen Fluenzen T_{1rad}^{-1} nicht mehr proportional zu n_F ist, könnte die aus Abbildung 4.12 (links) hervorgehende Fluenzabhängigkeit der elektronischen Spin-Gitter Relaxationszeit T_1^e bieten. Auch aus der Literatur (z. B. [19]) ist bekannt, dass T_1^e mit steigender F-Zentrenkonzentration abnimmt. Im Grenzfall schneller (Spin-)Diffusion (dies wird weiter unten diskutiert) gilt nach Gleichung 2.47

$$T_1^{-1} \propto \frac{\tau_C}{1 + \omega^2 \tau_C^2} \approx \frac{1}{\omega_0^2 T_1^e} \quad (4.1)$$

Obige Näherung gilt, da $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$ und $\tau_C \approx T_1^e$ ist, so dass $\omega^2 \tau_C^2 \gg 1$ gilt. Wie aus Abbildung 4.12 (oben) hervorgeht nimmt T_1^e mit steigender Fluenz ab. Nach Gleichung 4.1 könnte dieser Effekt die Abweichung von $T_{1rad}^{-1} \propto n_F$ erklären.

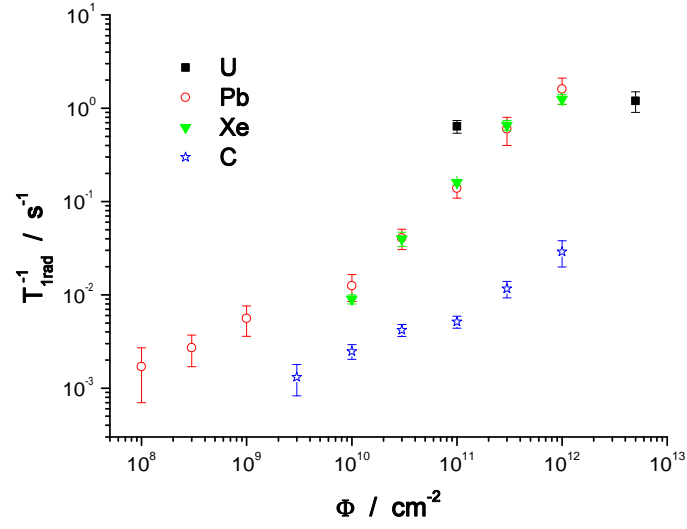


Abbildung 4.27: Strahlungsinduzierte ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsraten T_{1rad}^{-1} von Lithiumfluorid in Bereich 1 für verschiedene Projektile in Abhängigkeit von der Fluenz Φ .

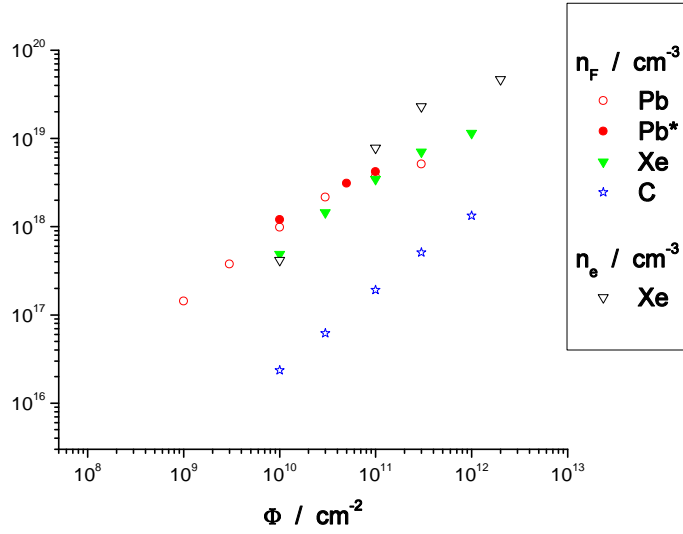


Abbildung 4.28: Mittels optischer Spektroskopie ermittelte F-Zentrenkonzentrationen n_F und totale Konzentrationen an paramagnetischen Zentren n_e aus EPR-Messungen für verschiedene Projektile in Abhängigkeit von der Fluenz Φ . Die Datenreihen „Pb“ und „C“ stammen von [105], „Xe“ aus [23] und „Pb*“ aus [94] ($E = 2,4 \text{ GeV}$, $dE/dz = 25 \text{ keV/nm}$, Ionenreichweite $= 100 \text{ } \mu\text{m}$).

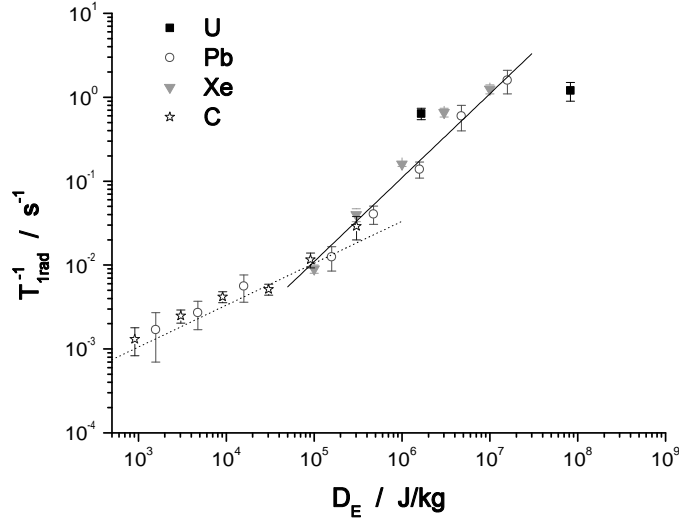


Abbildung 4.29: Strahlungsinduzierte ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsraten T_{1rad}^{-1} von Lithiumfluorid in Bereich 1 für verschiedene Projektile in Abhängigkeit von der Dosis D_E . Die gepunktete Linie ist von der Form $T_{1rad}^{-1} \propto \sqrt{D_E}$, die durchgezogene Linie von $T_{1rad}^{-1} \propto D_E$.

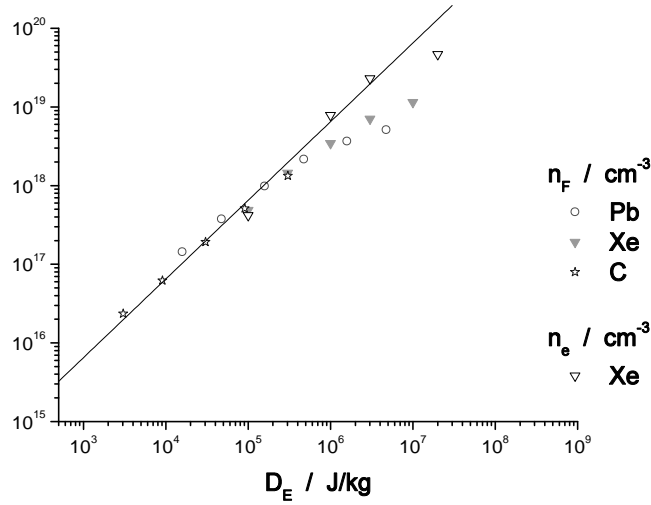


Abbildung 4.30: Mittels optischer Spektroskopie ermittelte F-Zentrenkonzentrationen n_F und totale Konzentrationen an paramagnetischen Zentren n_e aus EPR-Messungen für verschiedene Projektile in Abhängigkeit von der Dosis D_E . Die Datenreihen „Pb“ und „C“ stammen von [105] und „Xe“ aus [23]. Die durchgezogene Linie ist von der Form $n_F \propto D_E$.

Allerdings besteht die Diskrepanz zwischen n_F und n_e nach wie vor. Diese kann zwei verschiedene Ursachen haben: Entweder entstehen bei hohen Fluenzen in hoher Konzentration andere paramagnetische Zentren als F-Zentren oder der Umrechnungsfaktor zwischen der X-Band-CW-EPR Linienintensität und n_e ändert sich. Der Umrechnungsfaktor ändert sich etwa, wenn sich T_1^e und/oder T_2^e ändern. Nach Gleichung 2.19 gilt für die y-Komponente der Magnetisierung, die zur Linienintensität proportional ist, in Resonanz ($\Delta\omega = 0$):

$$M_y = \frac{M_0 \cdot \omega_1}{\frac{1}{T_2^e} + \omega_1^2 \cdot T_1^e} \quad (4.2)$$

Im Grenzfall $\omega_1^2 \cdot T_1^e \cdot T_2^e \ll 1$ wird M_y somit proportional zu T_2^e . Unter der Annahme, dass T_2^e bei 3,8 T eine ähnliche Fluenzabhängigkeit wie bei 8,5 T besitzt, würde dies bedeuten, dass die Diskrepanz zwischen n_F und n_e in Abbildung 4.30 sogar noch unterschätzt wurde.

Im Grenzfall $\omega_1^2 \cdot T_1^e \cdot T_2^e \gg 1$ ist dagegen $M_y \propto \frac{1}{T_1^e}$. Dies könnte sowohl die Diskrepanz zwischen n_F und n_e erklären, als auch, da nach Gleichung 4.1 auch $T_{1rad}^{-1} \propto \frac{1}{T_1^e}$ ist, warum $T_{1rad}^{-1} \propto n_e$ beobachtet wird.

Bei der Aufnahme der X-Band-EPR-Spektren wurden leider keine Sättigungsmessreihen durchgeführt, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass in einigen Fällen dieser Grenzfall vorgelegen hat.

Alternativ könnte man versuchen, die Diskrepanz durch andere paramagnetische Zentren als F-Zentren, die erst bei hohen Fluenzen entstehen, zu erklären.

Aus den optischen Absorptionmessungen (siehe Abbildung 4.5, 4.13) geht hervor, dass bei hohen Fluenzen, wenn die Ionenspuren mehr und mehr überlappen, neben F- auch signifikante Mengen an komplexen F_n -, insbesondere F_3 -Zentren entstehen. Diese sind ebenfalls paramagnetisch und tragen daher zur CW-EPR-Linienintensität bei. Die Agglomeration führt zu einer Reduktion der F-Zentrenkonzentration. Es ist somit gut verstanden, warum $n_F(\Phi)$ bei hohen Fluenzen in Sättigung geht.

Im Falle der Xenonserie liegt bereits bei $\Phi = 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ein Faktor 3 zwischen n_F und n_e . Das optische Absorptionsspektrum zu dieser Fluenz zeigt aber, dass die Konzentration an F_3 - wesentlich geringer ist als die der F-Zentren. Es erscheint daher unwahrscheinlich, dass diese eine solche Diskrepanz erklären können, insbesondere weil F_3 -Zentren auch die ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsrate beeinflussen sollten.

Aufgrund von Experimenten von Davidson et al [95] ist außerdem bekannt, dass bei Projektilen ab einer Ordnungszahl zwischen 30 und 79 zusätzliche Zentren entstehen, die bei einer Wellenlänge von 121 nm absorbieren. Diese Zentren wurden dem Core zugeordnet und befinden sich in einem spektralen Bereich, der im Allgemeinen mit Fluor-Zwischengitteratomen assoziiert wird. Es ist allerdings unbekannt, ob diese Zentren paramagnetisch sind.

Im Bereich $D_E = 10^5 \dots 10^6$ J/kg ist T_{1rad}^{-1} im Wesentlichen proportional zur F-Zentrenkonzentration. Somit sollte die in Abschnitt 2.3 vorgestellte Relaxationstheorie anwendbar sein.

Der Messpunkt zu $\Phi = 10^{12}$ C/cm² liegt beispielsweise in diesem Bereich. An der entsprechenden Probe wurde die F-Zentrenkonzentration $n_F = 1,33 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ gemessen. Dies entspricht einem mittleren Abstand zwischen ¹⁹F-Kernen von $R_e \approx 56$ Å oder 13 Gitterkonstanten. Auch der Radius um das paramagnetische Zentrum, innerhalb dessen Spindiffusion unterdrückt wird, kann mit Hilfe von Gleichung 2.33 mit $r_b \approx 20$ Å abgeschätzt werden. Außerdem kann mit Hilfe der Spin-Spin Relaxationszeit $T_2 = 54$ µs (siehe Abschnitt 4.6) der Spindiffusionskoeffizient $D_S = \frac{d_s^2}{50T_2} \approx 3 \cdot 10^{-17}$ m²/s berechnet werden, wobei $d_s = 2,843$ Å [90] der Abstand zwischen Fluorionen ist.

Die Größe β kann man unter Verwendung von Gleichung 2.47 („schnelle Diffusion“), 2.35 und 2.38 berechnen:

$$\beta = \sqrt[4]{C/D_S} = \sqrt[4]{\frac{3}{4\pi n_e T_1 D_S} r_b^3} \approx 11 \text{ Å} \quad (4.3)$$

Dabei ist $T_1 = 33$ s (siehe Abschnitt 4.6).

Verwendet man dagegen Gleichung 2.48 (diffusionslimitiert), so erhält man:

$$\beta = \sqrt[4]{C/D_S} = \frac{3}{8T_1 D_S n_e} \approx 2,6 \text{ Å} \quad (4.4)$$

Somit gilt also in beiden Fällen $R_e > r_b > \beta$, d.h., dass man sich tendenziell im Grenzfall schneller Diffusion befindet (vgl. Gleichung 2.47), wenn auch die Bedingung $r_b \gg \beta$ nicht sehr deutlich erfüllt wird. Sicherheit über den vorliegenden Grenzfall würden allerdings erst feldabhängige T_1 -Messungen bringen.

Anscheinend ändert sich bei einer Dosis von ca. 10^5 J/kg (siehe Abbildung 4.29) die Abhängigkeit der strahlungsinduzierten Spin-Gitter Relaxationsrate von $T_{1rad}^{-1} \propto D_E$ zu $T_{1rad}^{-1} \propto \sqrt{D_E}$. Da die Relaxationsraten der in der Bleistahlzeit bestrahlten Kristalle mit denen aus der Kohlenstoffstrahlzeit konsistent sind, scheiden die Unregelmäßigkeiten bei der Bestrahlung, die in Abschnitt 4.4 beschrieben wurden, als Ursache für dieses Verhalten aus.

Außerdem ist $n_F \propto D_E$ im selben Bereich, in dem $T_{1rad}^{-1} \propto \sqrt{D_E}$ gilt. Die Relaxationsrate nimmt somit unterhalb $n_F = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ deutlich langsamer als linear ab. Das heißt, dass bei niedriger Konzentration jedes F-Zentrum einen stärkeren Einfluss auf die Relaxationsrate hat. Bei den Pb-bestrahlten Proben tritt der Übergang bei einer Fluenz von 10^{10} cm^{-2} auf. Dies entspricht einem mittlerem Abstand von 100 nm zwischen den Ionenspuren. Da sich praktisch alle F-Zentren in einer Entfernung von der Projektiltrajektorie von weniger als 80 nm befinden (siehe 2.1.5), heißt das, dass etwa bei dieser Fluenz die Halos der Ionenspuren beginnen zu überlappen. Leichtere Ionen haben weniger ausgedehnte Halos.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass es auf einen Cluster-Effekt zurückzuführen ist. Dieser Cluster-Effekt wird in Abbildung 4.31 näher erläutert.

Die F-Zentrenkonzentration fällt mit wachsendem radialen Abstand von der Projektiltrajektorie ab. Überlagern sich aber die Halos mehrerer Spuren, so erhöht sich die z-Magnetisierung M_z zwischen diesen. Dies hat zur Folge, dass die z-Magnetisierungsgradienten ∇M_z an den Flanken abnehmen. Nach dem 1. Fickschen Gesetz ist die Magnetisierungs-Stromdichte \vec{j}_M proportional zu ∇M_z , das heißt, dass die Geschwindigkeit, mit der sich die an den F-Zentren relaxierte Magnetisierung über den Kristall verteilt, vom lokalen Wert von \vec{j}_M abhängt.

Es ist darum naheliegend, dass sich F-Zentren, die sich bei niedriger Fluenz am Rande einer Ionenspur befinden, stärker auf die Relaxationsrate auswirken, als solche im Zentrum, da außen der Magnetisierungsgradient höher ist.

Mit zunehmender Fluenz werden die Außenbereiche immer kleiner und es kommt zunehmend zu Überlappungen, bis die Verteilung der F-Zentren annähernd homogen wird. Da dies ein gegenläufiger Effekt zur proportionalen Zunahme der F-Zentrenkonzentration mit der Fluenz ist, kann man verstehen, dass für kleine Fluenzen die Relaxationsrate nur unterlinear von der F-Zentrenkonzentration abhängig ist.

Die in Abschnitt 2.3 vorgestellte Theorie setzt eine homogene Verteilung der paramagnetischen Defekte voraus und kann daher dieses Verhalten nicht erklären.

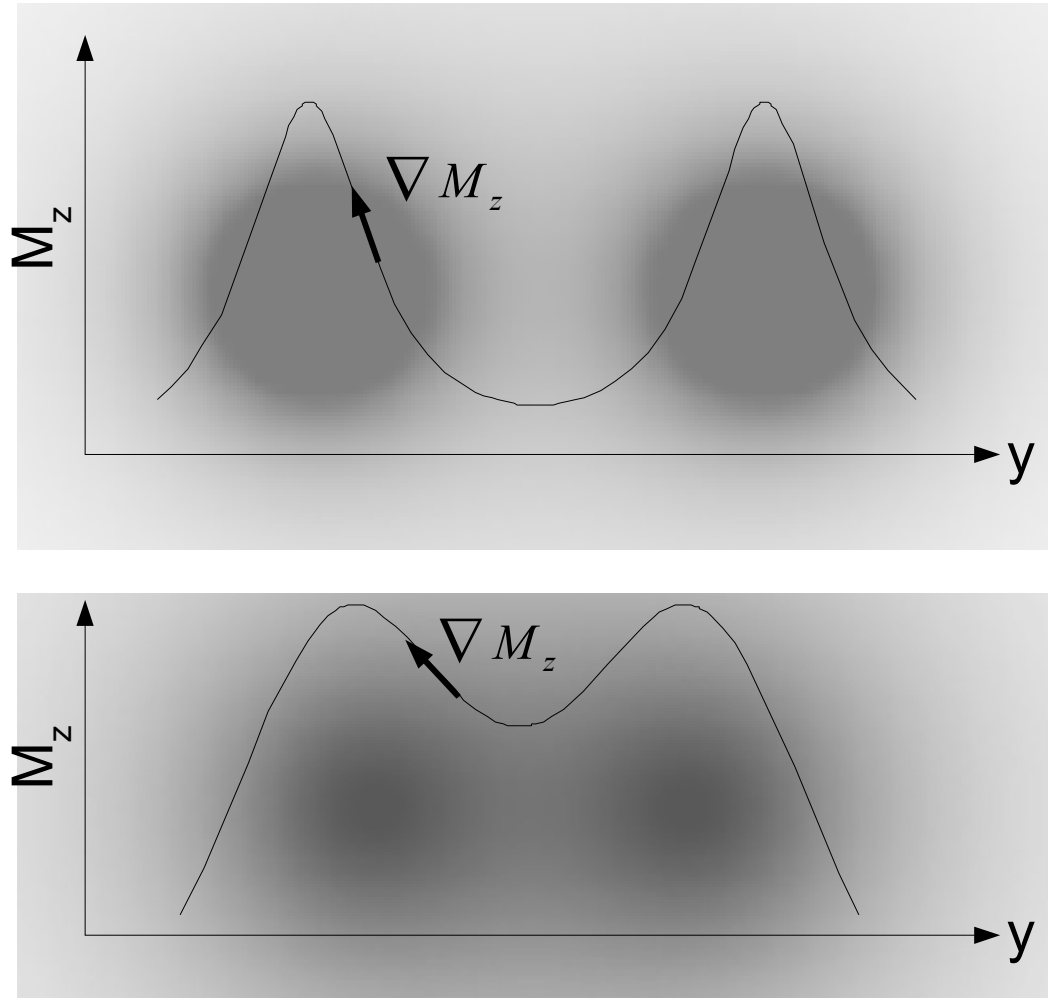


Abbildung 4.31: Skizze zur Erläuterung des Cluster-Effektes. Die Graustufenprofile im Hintergrund veranschaulichen die F-Zentrenkonzentration um jeweils zwei Ionenspuren, die sich weit entfernt von- (oben), bzw. nah zueinander (unten) befinden. Darüber wurde jeweils eine Auftragung der z-Magnetisierung M_z gegen die y-Koordinate (Koordinate entlang der Verbindungslinie der beiden Spuren) gelegt.

4.10.2 Ursache der erhöhten Relaxationsrate jenseits der Ionenreichweite

Aufgrund der mit Hilfe der SRIM-Software [57] berechneten Ionenreichweiten kann ausgeschlossen werden, dass die Projektile in den Bereich 3 eindringen.

Außerdem konnte die Hypothese, dass mechanische Spannungen, die aufgrund von Schwellung in Bereich 1 entstehen, für diesen Effekt verantwortlich sein könnten, durch das Experiment in Abschnitt 4.7 widerlegt werden.

Auch die Diffusion von Defekten von Bereich 1 nach Bereich 3 kann aufgrund dieses Experimentes als Ursache für die erhöhte Relaxationsrate in diesem Bereich ausgeschlossen werden.

Da in Bereich 3 F-Zentren nachgewiesen wurden (siehe Abschnitt 4.8), liegt es nahe, die erhöhte Relaxationsrate darauf zurückzuführen. Die F-Zentren Konzentration, die jenseits der Ionenreichweite gefunden wurde, entspricht nach Abbildung 4.30 einer Dosis von 8500 J/kg. Dies ist ca. 10^{-4} der Dosis innerhalb der Ionenreichweite.

Es stellt sich nun die Frage, welche Mechanismen für einen Energieübertrag dieser Größenordnung in Frage kommen. Da dieser Effekt auch bei der mechanisch entkoppelten Probe (siehe Abschnitt 4.8) aufgetreten ist, kommt nur Strahlung als Übertragungsmechanismus in Frage. Folgende Mechanismen wären denkbar:

- Rückstoßatome
- Fragmente
- Röntgenstrahlung

Diese Mechanismen werden in den folgenden Unterkapiteln diskutiert.

Rückstoßatome

Bei einem elastischen, zentralen Stoß wird die Energie $E_T = 4E \frac{m_P \cdot m_T}{(m_P + m_T)^2}$ vom Projektil der Energie E und Masse m_P auf ein Targetatom mit Masse m_T übertragen. Im Falle einer Xe-Bestrahlung würden bei einem solchen Stoß ca. 20% der Projektilenergie auf ein Li-Atom bzw ca. 45% auf ein F-Atom übertragen. Solche Rückstoßatome haben in Lithiumfluorid somit eine maximale Reichweite von 5400 μm bzw. 1250 μm [57]. Allerdings sind zum einen zentrale Stöße äußerst selten und zum anderen finden die meisten Stöße zwischen Projektil und Targetatomen erst dann statt, wenn das Projektil schon fast seine gesamte Energie verloren hat. Auch der Energieverlust der Rückstoßatome dE_R/dt kann mit Hilfe der SRIM-Software errechnet werden. Der elektronische Energieverlust der Rückstoßatome ist in Abbildung 4.32 (oben) über die Eindringtiefe für verschiedene Projektile aufgetragen.

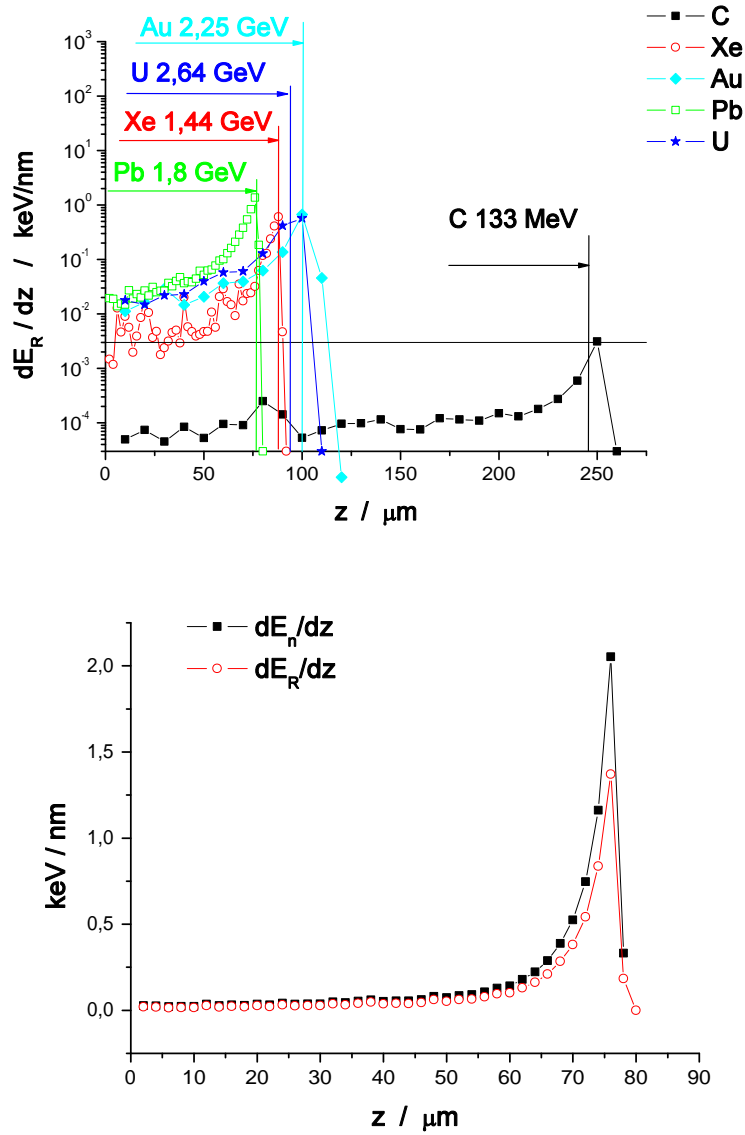


Abbildung 4.32: Oben: Elektronischer Energieverlust der Rückstoßatome dE_R/dz in Abhängigkeit von der Eindringtiefe z für verschiedene Projektile. Die vertikalen Linien markieren deren jeweilige Reichweite in Lithiumfluorid und die horizontale Linie entspricht der in Abschnitt 4.8 vorgefundenen F-Zentrenkonzentration. Unten: Energieübertrag von einem Pb-Projektile (Anfangsenergie 1,8 GeV) auf Rückstoßatome dE_n/dz und elektronischer Energieverlust der Rückstoßatome dE_R/dz gegen die Eindringtiefe z . Alle Größen in diesen beiden Abbildungen wurden mit Hilfe der SRIM-Software [57] berechnet.

Dieser dominiert für alle hochenergetischen Rückstoßatome den Energieverlust. Diese Abbildung zeigt, dass die Reichweite, in der Rückstoßatome im erforderlichen Ausmaß Energie deponieren, die Ionenreichweite nur um einige Mikrometer übertrifft. Auch Abbildung 4.32 (unten) legt nahe, dass die Reichweitenverteilung der Rückstoßatome zu Reichweiten oberhalb einiger weniger Mikrometer schnell abfällt. Aufgrund dieser Rechnungen erscheinen Rückstoßatome als Ursache für die erhöhte Relaxationsrate jenseits der Ionenreichweite unwahrscheinlich.

Fragmente

Projektil	Target	E / MeV	d_{min} / fm
^{12}C	^6Li	133	1,60
^{12}C	^7Li	133	0,77
^{12}C	^{19}F	133	5,05
^{130}Xe	^6Li	1440	36,5
^{130}Xe	^7Li	1440	30,1
^{130}Xe	^{19}F	1440	37,1
^{197}Au	^6Li	2250	53,8
^{197}Au	^7Li	2250	44,7
^{197}Au	^{19}F	2250	53,1
^{208}Pb	^6Li	1780	78,4
^{208}Pb	^7Li	1780	65,9
^{208}Pb	^{19}F	1780	77,6
^{238}U	^6Li	2640	64,6
^{238}U	^7Li	2640	53,9
^{238}U	^{19}F	2640	63,2

Tabelle 4.3: Minimaler Abstand zwischen Target- und Projektilkern $d_{min} = \frac{e^2 Z_T Z_P (A_P + A_T)}{\epsilon_0 E A_T} - r_0 \cdot (A_T^{1/3} + A_P^{1/3})$, wobei Z_T und Z_P die Kernladungszahlen und A_T und A_P die Massenzahlen von Target und Projektil sind. Außerdem ist E die Projektilenergie und $r_0 = 1,4$ fm.

Damit zwei Kerne in den Bereich der starken Wechselwirkung kommen können, muss das Projektil im Schwerpunktsystem genug Energie besitzen, um den Coulombwall zu überwinden. Ansonsten kommt es lediglich zu einer Streuung. Die kinetische Energie im Schwerpunktsystem $E' = \frac{A_T}{A_T + A_P} \cdot E$ ergibt sich aus der Differenz zwischen der Projektilenergie E und der kinetischen Energie des Schwerpunktes beider Teilchen im Laborsystem. A_T und A_P sind die Massenzahlen von Target- und Projektilkern. Aus der Bedingung, dass $E' = E_{pot}$ ist, kann man dann den minimalen Abstand d_{min} berechnen, auf den sich beide Kerne annähern.

Dabei werden auch die Kerndurchmesser $r_0 \cdot A^{1/3}$ ($r_0 = 1,4$ fm, A: Massenzahl) berücksichtigt. Somit ergibt sich:

$$d_{min} = \frac{e^2 Z_T Z_P (A_P + A_T)}{\epsilon_0 E A_T} - r_0 \cdot (A_T^{1/3} + A_P^{1/3}) \quad (4.5)$$

wobei Z_T und Z_P die Kernladungszahlen und A_T und A_P die Massenzahlen von Target und Projektil sind. In Tab. 4.3 ist d_{min} für alle verwendeten Projektile und Targetkerne in Lithiumfluorid aufgelistet.

Da die Reichweite der starken Wechselwirkung nur ca. 2 fm beträgt [25], könnten höchstens die Kohlenstoffprojektile den Coulombwall überwinden.

Auch für diese dürften Fragmente kaum einen signifikanten Beitrag zur Erzeugung von F-Zentren jenseits der Ionenreichweite leisten, weil, wie bereits bei der Diskussion zu Rückstoßatomen erwähnt, solche zentralen Stöße äußerst selten sind und außerdem die meisten Stöße zwischen Projektil und Targetatomen erst bei niedriger Projektilenergie stattfinden. Wie bei der Diskussion zu Rückstoßatomen kann die Häufigkeit von Stößen, die zur Fragmentierung führen könnten, wieder mit Hilfe von Abbildung 4.32 (oben) abgeschätzt werden. Da die SRIM-Software Fragmentierung nicht berücksichtigt, würde dieses Programm stattdessen ein Rückstoßatom generieren. Durch Umstellen von Gleichung 4.5 ergibt sich, dass ein ^{12}C -Projektil mindestens eine Energie von 105 MeV besitzen muss, um bis auf die Reichweite der starken Wechselwirkung an einen ^7Li -Kern heranzukommen. Das Rückstoßatom, das die SRIM-Software stattdessen erzeugen würde, hätte eine Reichweite von ca. 820 μm . Aus Abbildung 4.32 (oben) geht aber hervor, dass der Energieverlust der Rückstoßatome nur wenige Mikrometer über die Ionenreichweite von 245 μm hinausreicht. Das heißt, dass keine signifikante Anzahl an Stößen stattfindet, die eine Überwindung des Coulombwalls erlaubt.

Somit sind auch Fragmente keine schlüssige Erklärung für die Anwesenheit von F-Zentren jenseits der Ionenreichweite.

Röntgenstrahlung

Um die F-Zentrenkonzentration in der Tiefe z , $n_F(z)$ zu berechnen, die durch sekundäre Röntgenbestrahlung bei Schwerionenbestrahlung von Lithiumfluorid entsteht, bedarf es insbesondere der Kenntnis der spektral aufgelösten Röntgen-Fluenz $\Phi_X(\hbar\omega)$ bei $z = R_I$, des Massenschwächungskoeffizienten μ_m und des Wirkungsquerschnitts σ_F für die Bildung eines bei Raumtemperatur stabilen F-Zentrums:

$$n_F(z) = \int_0^\infty \frac{\delta\Phi_X}{\delta(\hbar\omega)} \cdot e^{-(z-R_I)\rho\mu_m} \cdot n_T \cdot \sigma_F(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (4.6)$$

wobei ρ und n_T die bekannte Dichte und Targetteilchendichte sind.

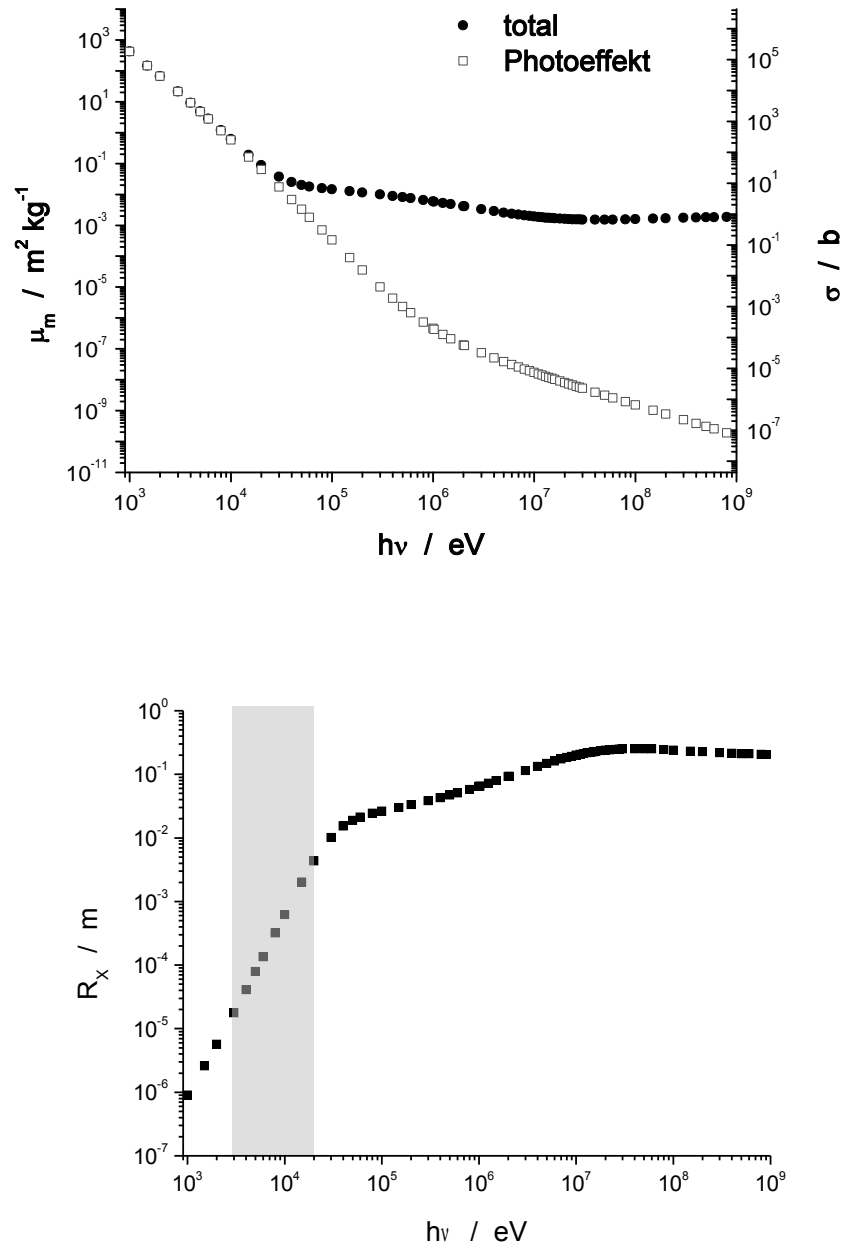


Abbildung 4.33: Oben: Totaler Massenschwächungskoeffizient μ_m und Beitrag des Photoeffekts dazu in Lithiumfluorid [112]. Die rechte Achse gibt die entsprechenden Wirkungsquerschnitte σ an. Unten: Berechnete Reichweiten $R_X = \frac{1}{\rho\mu_m}$.

Der Massenschwächungskoeffizient für Röntgenstrahlung in Lithiumfluorid ist in Abbildung 4.33 (oben) gegen die Photonenenergie $h\nu$ aufgetragen. Daraus wurde mit Hilfe von Gleichung 2.6 die Reichweite R_X berechnet, über die die Intensität um $1/e$ abfällt (Abbildung 4.33 (unten)). Röntgenstrahlung im hellgrau unterlegten Energiebereich besitzt eine Reichweite, wie sie in den Relaxationsratenprofilen jenseits der Ionenreichweite beobachtet wurden. In diesem Bereich dominiert der Photoeffekt den Intensitätsverlust.

Der Wirkungsquerschnitt für die Entstehung stabiler F-Zentren σ_F in Gleichung 4.6 ist unbekannt. Allerdings muss $\sigma_F \leq \sigma_{Ph}$ sein, dem Wirkungsquerschnitt für den Photoeffekt (siehe Abbildung 4.33), da F-Zentren durch Röntgenstrahlung praktisch ausschließlich über den Exzitonen-Mechanismus (siehe 2.1.5) erzeugt werden.

Leider wurde $\Phi_X(h\omega)$ für die hier verwendeten Targets, Projektilen und Ionenenergien noch nicht experimentell bestimmt. Aus der Literatur [112] sind dagegen die Frequenzen der charakteristischen Strahlung bekannt - nicht aber die Wirkungsquerschnitte für die Emission dieser Strahlung unter den hier vorliegenden Bedingungen.

Außerdem kann mit Hilfe von Gleichung 2.4 das Bremsstrahlungsspektrum näherungsweise berechnet werden. Bremsstrahlung entsteht durch Stöße zwischen dem Projektil und Elektronen oder Targetatomkernen. Zusätzlich erzeugen die dabei entstandenen δ -Elektronen und Rückstoßatome weitere Bremsstrahlung durch Stöße mit gebundenen Targetelektronen und -atomkernen.

Mit $\hbar\omega_{max} = \frac{1}{2}m_T v^2$ kann die maximale Energie der durch Stöße erzeugten Bremsstrahlung abgeschätzt werden. Für Stöße zwischen Schwerionen und Elektronen beträgt $\hbar\omega_{max} = 6$ keV, was einer maximalen Reichweite von $140 \mu\text{m}$ entspricht. Da die beobachteten Reichweiten in den Relaxationsratenprofilen deutlich höher sind, kann dies zumindest nicht die einzige Quelle für Sekundärstrahlung sein. In [36] wurde allerdings vorgeschlagen, dass härtere Strahlung durch Stöße mit stark gebundene Elektronen für den Hochenergieanteil der Röntgenspektren verantwortlich sein könnten. Die in dieser Arbeit gezeigten experimentellen Spektren zeigen noch bei $3 \cdot \hbar\omega_{max}$ deutliche Beiträge.

Da δ -Elektronen im Laborsystem eine Energie bis zu $2 m_e v^2$ besitzen, könnten diese durch Stöße mit Targetatomkernen spektrale Beiträge bis zum Vierfachen der für Schwerionen-Elektron Stöße berechneten Energie liefern.

Im Folgendem wird dargelegt, wie man das zugehörige Röntgenspektrum näherungsweise berechnen kann.

Zunächst benötigt man das Spektrum der δ -Elektronen. Die Anzahl der Elektronen δN_e , die mit dem Projektil pro Wegstrecke δz_0 mit einem Stoßparameter zwischen p_s und $p_s + \delta p_s$ zusammenstoßen, ist

$$\delta N_e = 2\pi \cdot n_e \cdot p_s \delta p_s \delta z_0 \quad (4.7)$$

wobei n_e die Targetelektronendichte ist.

Nach [47] ist der Zusammenhang zwischen p_s und der auf das Elektron übertragenen Energie E_e in diesem Fall näherungsweise durch

$$E_e(p_s) = \frac{2Z_T^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m_e v_e^2} \cdot \left(\frac{1}{p_{min}^2 + p_s^2} \right) \quad p_{min} = \frac{Z_T e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e v_e^2} \quad (4.8)$$

gegeben. Dabei ist Z_T die Ordnungszahl der Targetatome und v_e die Geschwindigkeit des δ -Elektrons. Der Parameter p_{min} ist so gewählt, dass $E_e(0) = 2m_e v_e^2$ ist. Da bei Stößen mit anderen Elektronen aufgrund deren geringen Masse nur weiche Strahlung entsteht, wird der bereits geringe Anteil an hochenergetischen δ -Elektronen durch solche Stöße weiter reduziert. Vernachlässigt man diesen Effekt², so gilt bei $z = R_I$

$$\frac{\delta\Phi_X}{\delta(\hbar\omega)} = \Phi \cdot n_T \cdot \int_0^{R_I} \int_0^{p_s^{max}} \frac{\delta^2 N_e(v(z_0))}{\delta z_0 \delta p_s} \cdot \frac{\delta\sigma_{BS}(E_e)}{\delta(\hbar\omega)} \cdot e^{-(R_I - z_0)\rho\mu_m} dz_0 dp_s \quad (4.9)$$

Dabei kann der maximale Stoßparameter p_{max} durch den Radius des 1s-Orbitals abgeschätzt werden³. Mit Hilfe von Gleichung 4.6 kann die daraus resultierende F-Zentrenkonzentration jenseits der Ionenreichweite berechnet werden.

Noch deutlich härtere Röntgenstrahlung entsteht bei Stößen zwischen Projektilen und Targetatomkernen. Im Falle eines Stoßes mit einem ^{19}F -Kern liegt die Grenzenenergie bei $\hbar\omega_{max} = 210 \text{ MeV}$ ⁴. Das daraus resultierende Röntgenspektrum bei $z = R_I$ kann mit Hilfe von Gleichung 2.4 folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{\delta\Phi_X}{\delta(\hbar\omega)} = \Phi \cdot n_T \cdot \int_0^{R_I} \frac{\delta\sigma_{BS}(v(z_0))}{\delta(\hbar\omega)} \cdot e^{-(R_I - z_0)\rho\mu_m} dz_0 \quad (4.10)$$

²Dies ist in erster Näherung zulässig, da $\frac{d\sigma_{BS}}{d(\hbar\omega)} \propto Z_T^2$ (siehe Gleichung 2.4).

³Da bei großen Stoßparametern nur weiche Röntgenstrahlung entsteht, beeinflusst die Wahl von p_{max} die F-Zentrenkonzentration $n_F(z > R_I)$ nur schwach.

⁴Bei leichten Projektilen wie ^{12}C muss man allerdings berücksichtigen, dass der Schwerpunkt nicht mehr im Projektil liegt. Gleichung 2.4 muss dann entsprechend modifiziert werden, dies führt zu einer etwas niedrigeren Grenzenenergie.

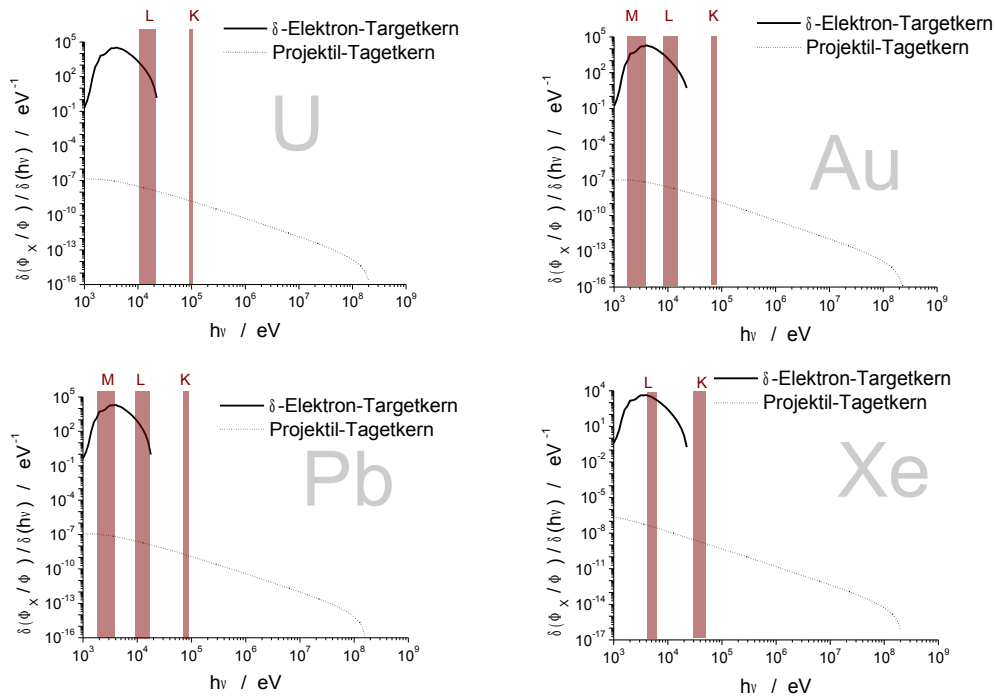


Abbildung 4.34: Berechnete Bremsstrahlungsspektren. Außerdem sind die Serien der charakteristischen Strahlung [29, 112] für die jeweiligen Projektile markiert.

Im Grenzfall $v \ll c$ ist das mit Gleichung 2.4 im Schwerpunktsystem berechnete Strahlungsspektrum bis in den Prozentbereich identisch mit dem im Laborsystem. Weil σ_{Ph} mit der Photonenenergie stark abfällt, wird $n_F(z)$ von den Beiträgen oberhalb 100 keV kaum beeinflusst.

Da die meisten Stöße zwischen Projektil und Targetatomkernen erst ganz am Ende der Ionenspur erfolgen, wo das Projektil fast seine gesamte Energie bereits verloren hat, entsteht durch Stöße von Rückstoßatomen mit Elektronen praktisch nur weiche Röntgenstrahlung. Weitere harte Röntgenstrahlung kann durch Stöße von Rückstoßatomen mit anderen Targetatomen entstehen.

Aufgrund dessen, dass bereits hochenergetische Rückstoßatome selten sind und diese nur mit geringer Wahrscheinlichkeit quasi-zentral mit Targetatomkernen zusammenstoßen, sollte dies das Röntgenspektrum aber nur schwach modifizieren.

In Abbildung 4.34 sind berechnete Bremsstrahlungsspektren zu sehen. Dabei wurden sowohl Stöße zwischen δ -Elektronen und Targetkernen als auch zwischen Projektil und Targetkernen berücksichtigt. Offensichtlich spielen bis $h\nu \approx 2m_e v^2$ letztere keine Rolle. Zusätzlich sind die Serien der charakteristischen Strahlung des

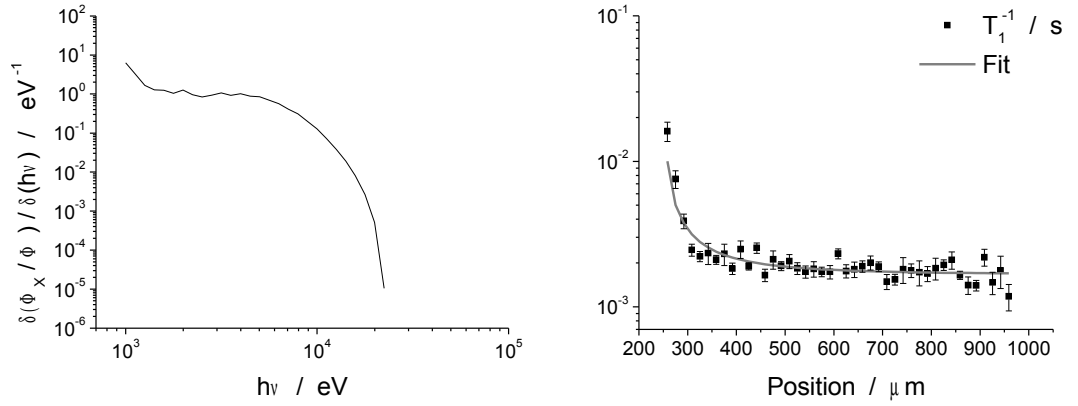


Abbildung 4.35: Links: Berechnetes Bremsstrahlungsspektrum für δ -Elektron-Targetatomkern-Stöße bei der Bestrahlung mit C-Schwerionen. Rechts: Spin-Gitter Relaxationsratenprofil der mit 10^{12} C/cm² bestrahlten LiF-Probe gegen die Position z . Die durchgezogene Fitkurve ist von der Form $T_1^{-1} = R_0 + k \cdot n_{Ph}(z - z_0)$, wobei R_0 , k und z_0 Fitparameter sind.

jeweiligen Projektils markiert. Die charakteristische Röntgenstrahlung von Fluor, Kohlenstoff und Lithium liegt unter 1 keV und kann aufgrund der geringen Reichweite die Spin-Gitter Relaxationsratenprofile jenseits der Ionenreichweite nicht beeinflussen.

Das Bremsstrahlungsspektrum aufgrund von δ -Elektron-Targetatomkern-Stößen zur Kohlenstoffserie ist in Abbildung 4.35 (links) aufgetragen. Daraus wurde nach Gleichung 4.6 die ortsabhängige Konzentration an Photoeffektereignissen n_{Ph} errechnet. Diese wurde mit Hilfe einer Fitfunktion der Form $T_1^{-1} = R_0 + k \cdot n_{Ph}(z - z_0)$ an das Spin-Gitter Relaxationsratenprofil angepasst (siehe Abbildung 4.35 (rechts)), wobei R_0 , k und z_0 Fitparameter sind. Es wurde darauf geachtet, dass z_0 nur im Rahmen der tatsächlichen Ortsunsicherheit variiert wurde. Im Bereich, der klar jenseits des Übergangsbereiches liegt, können die experimentellen Relaxationsraten recht gut durch diese Fitfunktion angepasst werden.

In Abbildung 4.36 wurde eine solche Anpassung auch für die mit anderen Projektilen bestrahlten Kristalle versucht. In einigen der Fälle sind deutliche Abweichung zwischen den experimentellen Daten und den Fits zu erkennen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass charakteristische Röntgenstrahlung eine Rolle spielt, die in den Fits nicht berücksichtigt wurde.

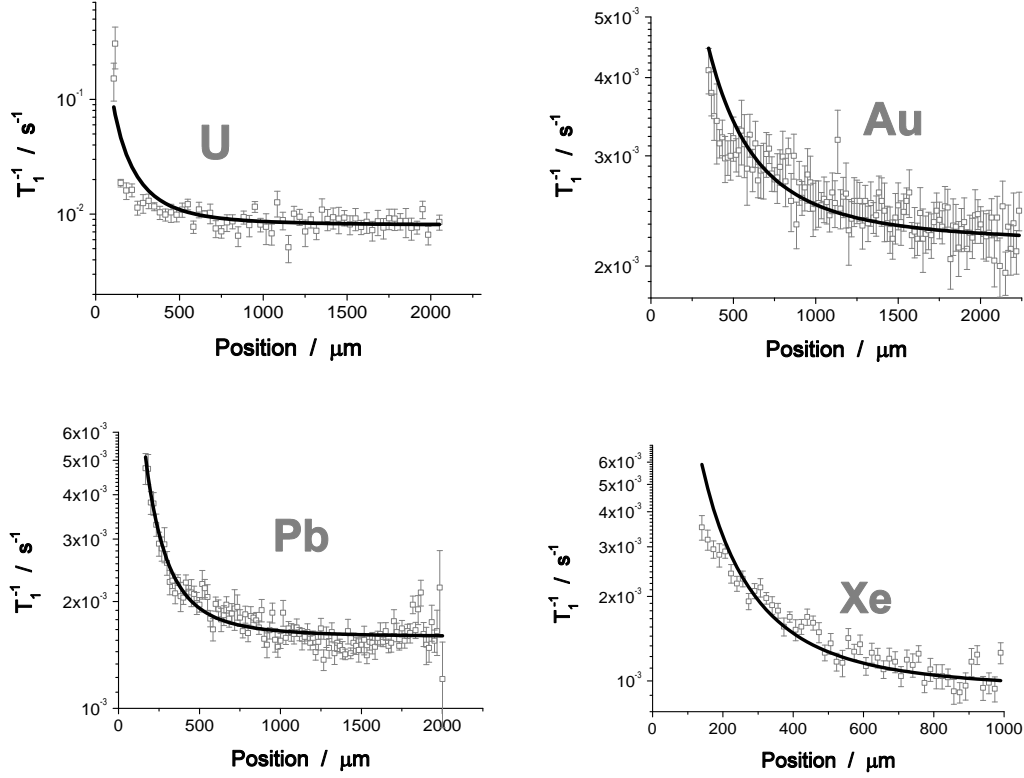


Abbildung 4.36: Spin-Gitter Relaxationsratenprofile der mit U- ($E = 2.64$ GeV, $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), Au- ($E = 2.25$ GeV, $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), Pb- ($E = 1.78$ GeV, $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) und Xe-Projektilen ($E = 1.44$ GeV, $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) bestrahlten LiF-Proben gegen die Position z . Die durchgezogenen Fitkurven sind von der Form $T_1^{-1} = R_0 + k \cdot n_{Ph}(z - z_0)$, wobei R_0 , k und z_0 Fitparameter sind.

Im Falle des in Abschnitt 4.8 beschriebenen Lithiumfluorid-Kristalls, bei dem nach der Bestrahlung die Schicht, welche sich innerhalb der Ionenreichweite befand, abgespalten wurde, ist auch ein direkter Vergleich der am Restkristall gemessenen F-Zentrenflächendichte $N_F = 1,76 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ mit der errechneten⁵ Photoeffekt ereignis-Flächendichte $N_{Ph} = 4,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ möglich. Danach entsteht auf ca. $2.5 \cdot 10^5$ Photoeffekt ereignisse ein bei Raumtemperatur stabiles F-Zentrum.

⁵Dazu wurden die mit Gleichung 4.10 berechneten Photoeffekt ereignisdichten noch über die Kristalldicke integriert.

4.10.3 Vergleich zwischen Lithium- und Fluor-Spin-Gitter Relaxationsraten

Anders als ^{19}F besitzt ^7Li ein Quadrupolmoment $Q_N = 3,66 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$ [113]. Daher wäre es grundsätzlich denkbar, dass auch quadrupolare Relaxation eine Rolle spielt. Aus [19] ist allerdings bereits bekannt, dass auch die ^7Li -Spin-Gitter Relaxationsrate durch Relaxation an paramagnetischen Zentren dominiert wird.

Wie in Abschnitt 4.4 und 4.5 festgestellt wurde, sind die ^7Li - niedriger als die ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsraten. Das gyromagnetische Verhältnis γ , in dem sich ^7Li und ^{19}F unterscheiden, geht sowohl in die Dipolkopplungskonstante C_{DD} als auch in die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 und damit in die Spindiffusionskonstante D_S ein. Im Grenzfall $\omega\tau_C \gg 1$, in dem sich das Spinsystem befindet (siehe Abschnitt 4.10.1), sollte C_{DD} allerdings nur sehr schwach von γ abhängen.

Nach [19] gilt $T_2^{-1} \propto \gamma$ und somit aufgrund von Gleichung 2.35 $D_S \propto \gamma$. Im diffusionslimitiertem Grenzfall, in welchem sich das Spinsystem jenseits der Ionenreichweite befinden dürfte, würde man daher nach Gleichung 2.48 erwarten, dass die ^7Li - einen Faktor $\ell = T_1(^7\text{Li})/T_1(^{19}\text{F}) = (\gamma(^{19}\text{F})/\gamma(^7\text{Li}))^{3/4} \approx 2$ unter der ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsrate liegt. Experimentell wird, wie in den Abbildung 4.4, 4.5 und 4.21 zu sehen, jenseits der Ionenreichweite ein Faktor $\ell = 3-4$ gefunden. Dies ist mehr als aufgrund der Theorie zu erwarten ist, befindet sich aber immerhin in der richtigen Größenordnung.

Weniger verstanden ist der Wert von ℓ innerhalb der Ionenreichweite. Das ^{19}F -Spinsystem des mit 10^{12} C/cm^2 bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalls befindet sich im Grenzfall schneller Diffusion (siehe Abschnitt 4.10.1).

Für ^7Li beträgt $\beta = \sqrt[4]{C_{DD}/D_S} \approx 14 \text{ \AA}$ und $r_b \approx 19 \text{ \AA}$ (siehe Abschnitt 2.3) - somit gilt auch für das ^7Li -Spinsystem $R_e > r_b > \beta$. In diesem Grenzfall sollte die ^7Li - nach Gleichung 2.47 sogar noch etwas höher als die ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsrate sein. Tatsächlich wird aber beobachtet, dass innerhalb wie außerhalb der Ionenreichweite $\ell \approx 3-4$ beträgt. Es erscheint daher zweifelhaft, ob Gleichung 2.47 anwendbar ist - möglicherweise ist die Bedingung $r_b \gg \beta$ für den Grenzfall schneller Diffusion nicht hinreichend erfüllt.

Für Lithiumfluorid-Kristalle, die mit Xe- oder Pb-Ionen bestrahlt wurden (siehe Abschnitt 4.4 und 4.5), erhöht sich ℓ innerhalb der Ionenreichweite sogar auf ca. 10. Dies deutet auf einen Wechsel des Relaxationsmechanismus hin. Anders als bei C-Ionen entstehen in Spuren von Xe- und Pb-Ionen eine Core-Region (siehe 2.1.5). Obwohl bisher unverstanden ist, wie dies ℓ beeinflussen könnte, liegt es nahe, einen Zusammenhang zu vermuten.

Kapitel 5

Testmessungen an anderen Fluoridkristallen

5.1 Einführung

	CaF ₂	BaF ₂	MgF ₂
Kristallografisch			
Struktur	kubisch	kubisch	tetragonal
Gitterkonstante [\AA]	5,4623	6,200	a=4,623 , c=7,354
F-F-Abstand [\AA]	2,7315	3,100	2,5297
Molare Masse [g/mol]	78,08	175,36	62,30
Dichte [g/cm ³]	3,18	4,89	3,148
Kalorimetrisch			
Schmelztemperatur [°C]	1418	1386	1263
Wärmeleitfähigkeit [$W/(m \cdot K)$]	9,71	11,72	21
Optisch			
F- Zentrenabsorptionslinien [nm]	380	600	250
Durchlässigkeitsbereich [μm]	0,13 - 12	0,15 - 15	0,11 - 7,5
Chemisch			
Löslichkeit in Wasser (20°C) [g/l]	0,017	1,7	0,002

Tabelle 5.1: Physikalisch-chemische Eigenschaften von CaF₂, BaF₂ und MgF₂ [2, 19, 90, 111].

Diese Messungen stellen einen ersten Versuch dar, die an Lithiumfluorid entwickelte Mikrobildgebungsmethode auch auf andere Systeme anzuwenden.

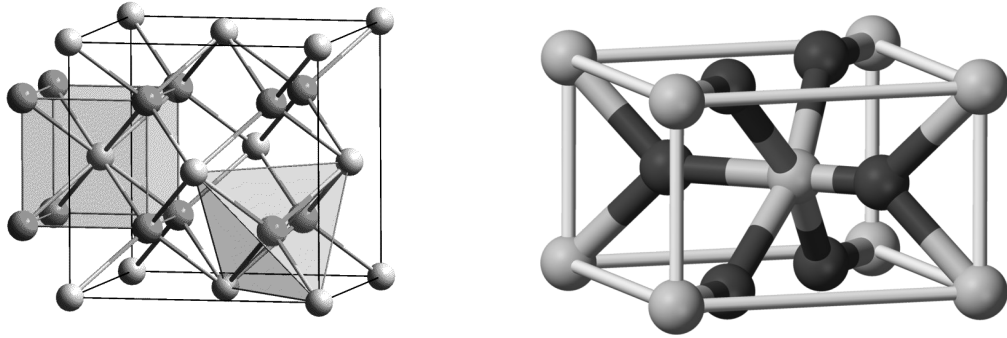


Abbildung 5.1: Links: Struktur von CaF_2 und BaF_2 [111]. Dunkel- sind die F^- -Ionen dargestellt und hellgrau sind die Ca^{2+} - oder Ba^{2+} -Ionen. Rechts: Struktur von MgF_2 [111]. Dunkel- sind die F^- -Ionen dargestellt und hellgrau die Mg^{2+} -Ionen.

Vom physikalischen Standpunkt bieten sich dazu andere Fluoridkristalle besonders an, weil ein hohes Maß an Vergleichbarkeit zu Lithiumfluorid besteht. Ein Vergleich könnte es etwa erlauben, den Einfluss der Kristallstruktur oder des Metallions auf die Spin-Gitter Relaxation, besser zu verstehen.

In CaF_2 und BaF_2 ist die Trennung von Elektronen- und Lochzentren geometrisch behindert [2], weil die Fluorionen durch einen Käfig von Kalzium- oder Bariumionen eingeschlossen sind (siehe Abbildung 5.1). Wie in Abschnitt 2.1.5 erläutert wurde, ist eine hinreichende Trennung notwendig, damit bei Raumtemperatur stabile F-Zentren entstehen. Darum ist bei diesen Kristallen die Effizienz der F-Zentrenbildung im Vergleich zu Lithiumfluorid wesentlich verringert. In MgF_2 wird die Effizienz durch die niedrigere Symmetrie des tetragonalen Kristalls reduziert (siehe Abbildung 5.1).

Alle CaF_2 -, BaF_2 - und MgF_2 -Kristalle wurden mit ^{208}Pb -Ionen bestrahlt. Bei dieser Strahlzeit traten, wie bereits in Abschnitt 4.4 beschrieben, Probleme auf, aufgrund deren nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Fluenz über die Probe variiert.

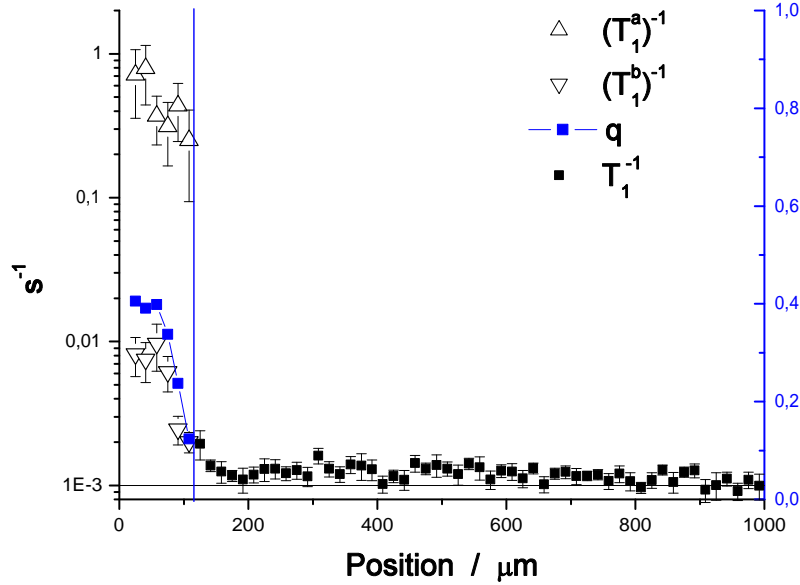


Abbildung 5.2: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsratenprofil eines mit 10^{12} Pb/cm^2 bestrahlten CaF_2 -Kristalls. Für alle Positionen, die links der Trennlinie liegen, wurden die Signalintensitätsprofile biexponentiell gefittet, rechts davon monoexponentiell. Dabei bezieht sich $(T_1^a)^{-1}$ auf die schnell und $(T_1^b)^{-1}$ auf die langsam zerfallende Komponente. Der Parameter q ist der Anteil der schnell zerfallenden Komponente an der gesamten Signalamplitude.

5.2 Kalziumfluorid

Zwei CaF_2 -Kristalle wurden mit ^{208}Pb -Ionen mit einer Energie von 1,78 GeV bestrahlt (siehe 3.1).

Die Ergebnisse der ortsaufgelösten Relaxationsmessung sind den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 4.4 so sind auch bei dem mit $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlten CaF_2 -Kristall die Magnetisierungsverläufe in Bereich 1 (siehe 4.3) biexponentiell.

Die Magnetisierungsverläufe der mit $\Phi = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlten Probe konnten dort dagegen monoexponentiell gefittet werden. Bereich 2 ist im Relaxationsratenprofil dieser Probe außergewöhnlich breit. Zwischen ca. 90 und 120 μm befindet sich anscheinend ein Plateau. Dies könnte auf eine Spaltstufe auf der Kristalloberfläche zurückzuführen sein (siehe Abschnitt 3.4.5).

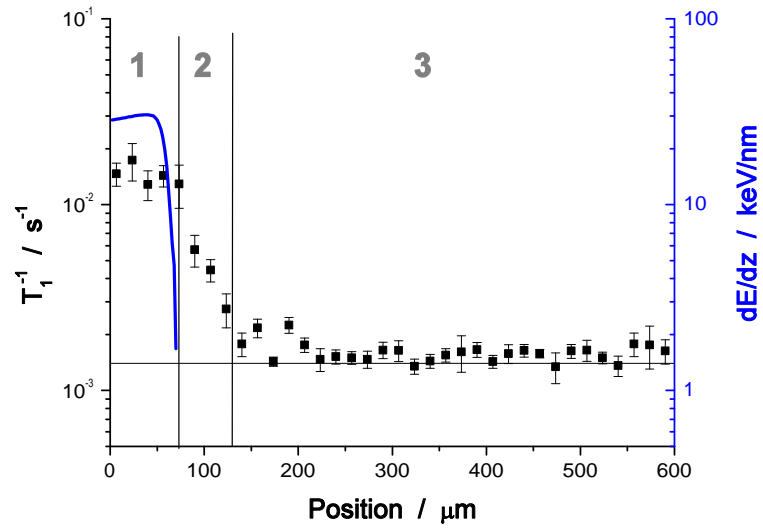


Abbildung 5.3: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsratenprofile eines mit 10^{11} Pb/cm^2 bestrahlten CaF_2 -Kristalls. Die durchgezogene Kurve ist der mit Hilfe der SRIM-Software [57] errechnete Energieverlust dE/dz .

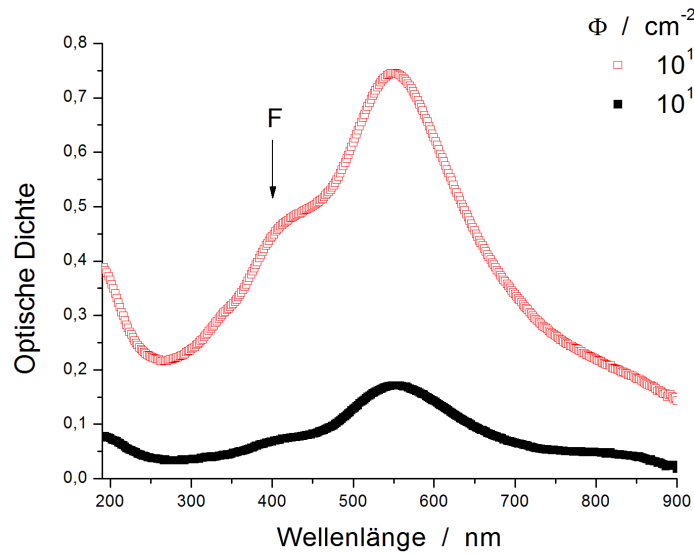


Abbildung 5.4: Optische Dichte der mit Pb-Ionen bestrahlten CaF_2 -Kristalle in Abhängigkeit von der Wellenlänge [2]. Die Absorptionslinie der F-Zentren bei 380 nm ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

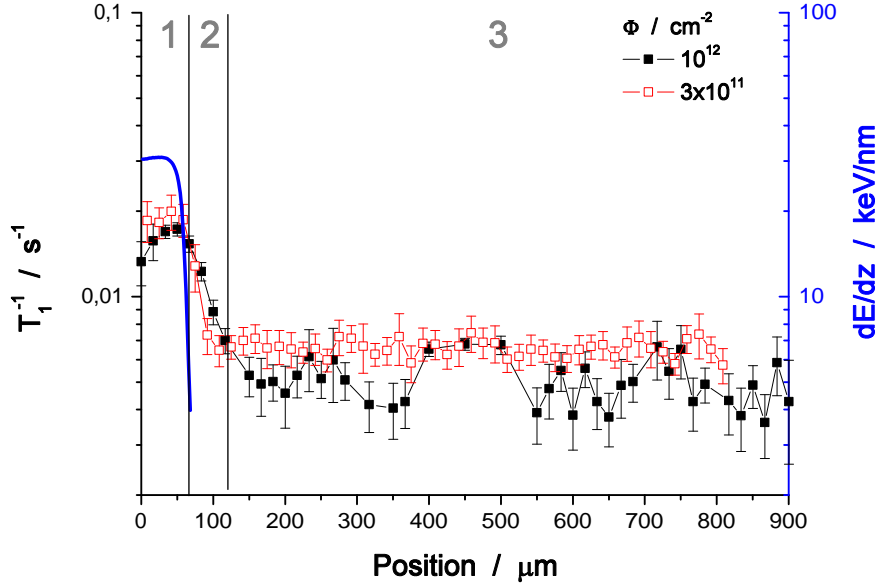


Abbildung 5.5: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsratenprofile von mit Pb bestrahlten BaF_2 -Kristallen. Die durchgezogene Kurve ist der mit Hilfe des SRIM Programms [57] berechnete Energieverlust dE/dz .

In den Relaxationsratenprofilen der beiden bestrahlten CaF_2 -Kristalle ist keine Erhöhung im Bereich 3 zu erkennen.

Ergänzend zu den NMR-Messungen wurden auch optische Absorptionsmessungen durchgeführt [105]. In CaF_2 absorbieren F-Zentren bei 380 nm (siehe Tab. 5.1). Im Falle von CaF_2 ist allerdings unbekannt, wie die optische Dichte mit der F-Zentrenkonzentration zusammenhängt.

5.3 Bariumfluorid

Drei Kristalle wurden mit ^{208}Pb -Ionen mit einer Energie von 1,78 GeV bestrahlt (siehe 3.1).

In Abbildung 5.5 sind die ortsaufgelösten Relaxationsratenprofile von zwei der BaF_2 -Kristallen aufgetragen. Die Ionenreichweite R_I stimmt gut mit der Ausdehnung von Bereich 1 überein (siehe 4.3).

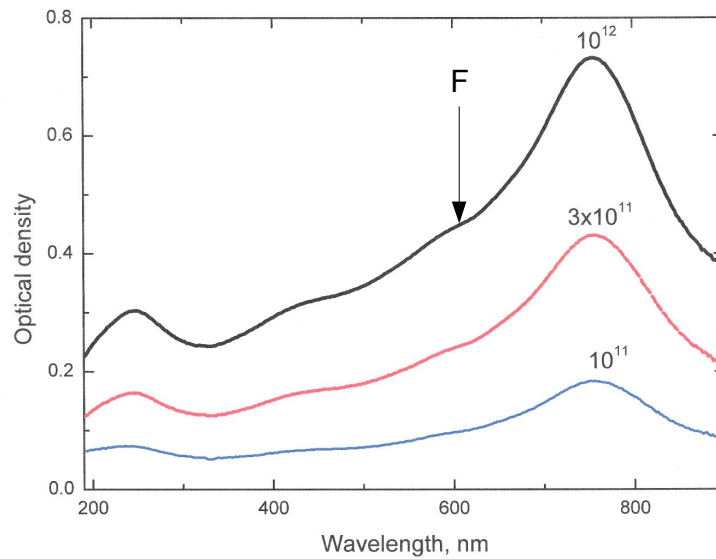


Abbildung 5.6: Optische Absorptionsspektren der mit 10^{12} , $3 \cdot 10^{11}$ und 10^{11} Pb/cm² bestrahlten BaF₂-Kristalle [105]. Die Absorptionslinie der F-Zentren bei 600 nm ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Die Relaxationsraten für die mit $\Phi = 10^{12}$ und $\Phi = 3 \cdot 10^{11}$ cm⁻² bestrahlten Proben unterscheiden sich in keinem der Bereiche signifikant. Die Relaxationsrate der unbestrahlten BaF₂-Kristalle ist mit ca. 0,006 s⁻¹ deutlich höher als bei Lithiumfluorid („Korth spezial“). Eine strahleninduzierte Erhöhung der Relaxationsrate im Bereich 3 ist nicht zu erkennen.

Ergänzend zu den NMR-Messungen wurden auch hier optische Absorptionsmessungen durchgeführt [105]. In BaF₂ absorbieren F-Zentren bei 600 nm (siehe Tab. 5.1). Der Zusammenhang zwischen optischer Dichte und F-Zentrenkonzentration ist allerdings auch für BaF₂ unbekannt.

5.4 Magnesiumfluorid

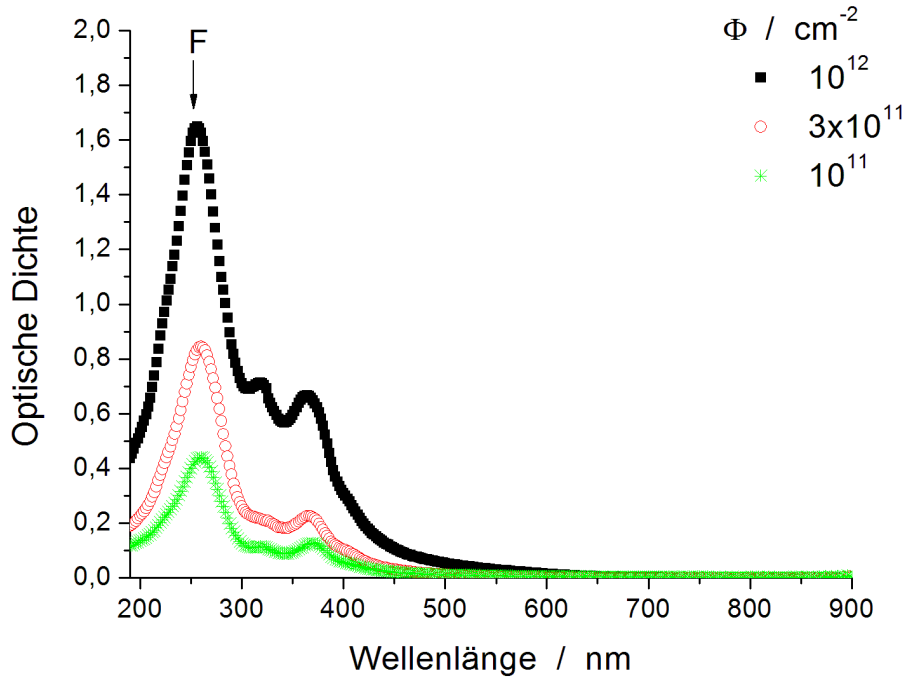


Abbildung 5.7: Optische Dichten der mit Pb-Ionen bestrahlten MgF_2 -Kristalle in Abhängigkeit von der Wellenlänge [105]. Die Absorptionslinie der F-Zentren bei 250 nm [2] ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Drei MgF_2 -Kristalle wurden mit ^{208}Pb -Ionen mit einer Energie von 1,78 GeV bestrahlt (siehe 3.1).

Im Gegensatz zu anderen Proben aus dieser Strahlzeit konnten trotzdem alle Magnetisierungsverläufe monoexponentiell gefittet werden.

In Abbildung 5.8 sind die orts aufgelösten Relaxationsratenprofile der MgF_2 -Kristalle aufgetragen. Auch hier lassen sich diese Profile in drei Bereiche unterteilen (siehe Abschnitt 4.3), wobei die Ausdehnung von Bereich 1 gut mit der mit Hilfe der SRIM-Software [57] berechneten Ionenreichweite übereinstimmt. Lediglich bei der mit $\Phi = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlten Probe ist ein deutlich breiterer Übergangsbereich zu erkennen. Dies könnte auf Unregelmäßigkeiten auf der bestrahlten Kristalloberfläche zurückzuführen sein.

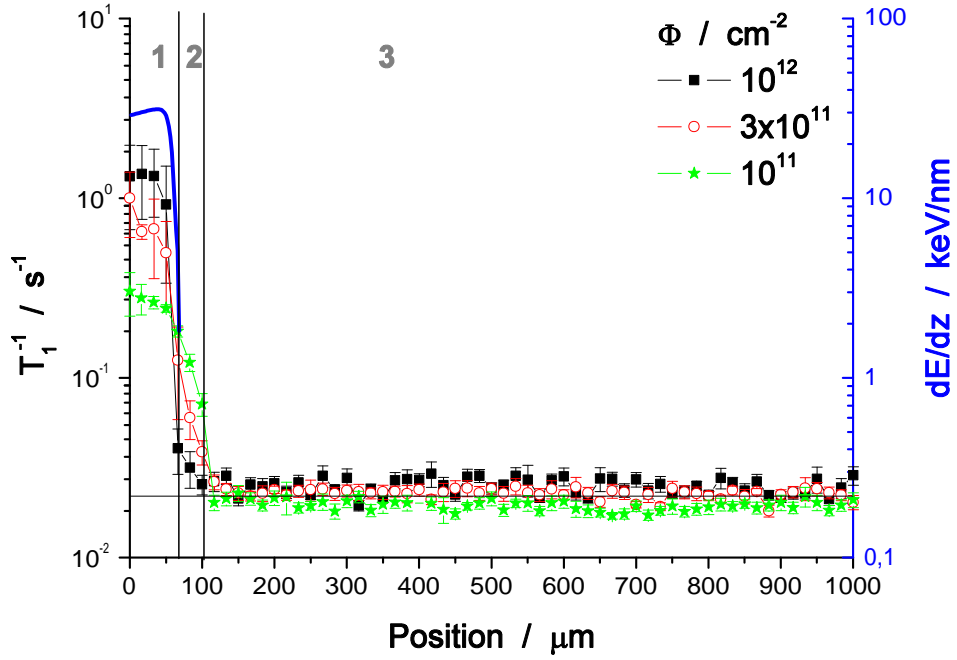


Abbildung 5.8: Ortsaufgelöstes ^{19}F -Spin-Gitter Relaxationsratenprofile von Pb bestrahlten MgF_2 -Kristallen. Die jeweilige Fluenz Φ ist in der Legende angegeben. Die durchgezogene Kurve ist der mit Hilfe der SRIM-Software [57] errechnete Energieverlust dE/dz . Die horizontale Linie stellt die mittlere Spin-Gitter Relaxationsrate von unbestrahltem Lithiumfluorid dar.

Die Relaxationsrate von unbestrahlten MgF_2 ist mit ca. $0,025 \text{ s}^{-1}$ deutlich höher als im Lithiumfluorid („Korth spezial“, siehe Abschnitt 4.2). Sie variiert zwischen den einzelnen MgF_2 -Kristallen um ca. 20%. Eine strahleninduzierte Erhöhung der Relaxationsraten in Bereich 3 ist nicht zu erkennen.

In Abbildung 5.7 ist die optische Dichte gegen die Wellenlänge für mit verschiedenen Fluenzen bestrahlten MgF_2 -Kristallen aufgetragen. In MgF_2 absorbieren F-Zentren bei 250 nm. Aus der optischen Dichte bei 250 nm kann die F-Zentrenflächendichte $N_F = D \cdot (6.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2})$ berechnet werden [114].

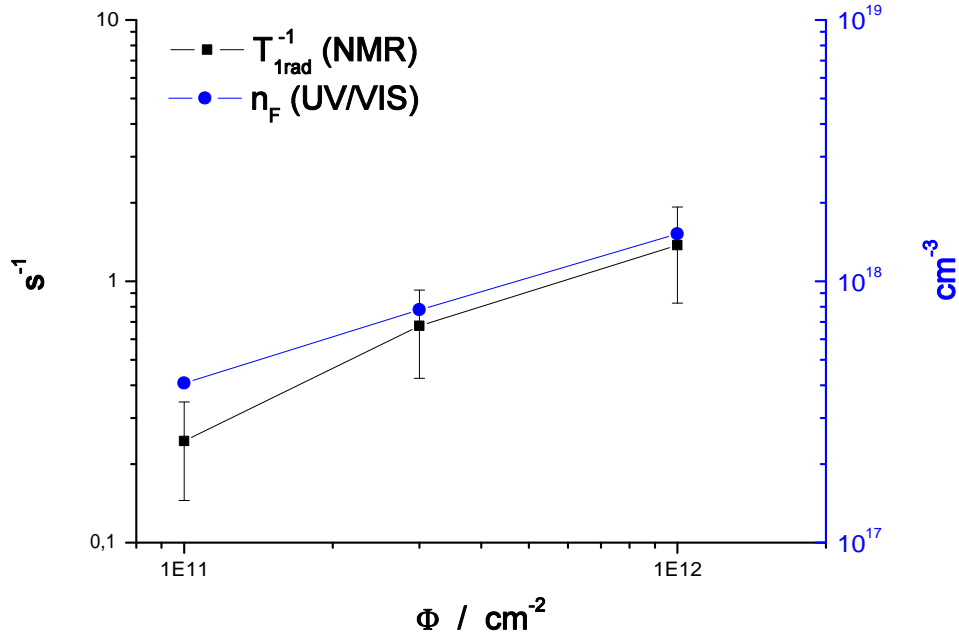


Abbildung 5.9: Strahlungsinduzierte Spin-Gitter Relaxationsrate $^{19}\text{F}\text{-}T_{1rad}^{-1}$ von MgF_2 in Abhängigkeit von der ^{208}Pb Fluenz Φ . Neben den Relaxationsraten enthält diese Abbildung außerdem noch die aus optischen Absorptionsmessungen bestimmten F-Zentrenkonzentrationen n_F (grau) [105].

In Abbildung 5.9 ist die strahlungsinduzierte Spin-Gitter Relaxationsrate T_{1rad}^{-1} in Bereich 1 gegen die Fluenz Φ aufgetragen. T_{1rad}^{-1} ist die Differenz zwischen der gemessenen Relaxationsrate und der Relaxationsrate des jeweiligen unbestrahlten Kristalls. Zum Vergleich sind außerdem die aus optischen Absorptionsmessungen von Kurt Schwartz [105] ermittelten F-Zentrenkonzentrationen n_F aufgetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind T_{1rad}^{-1} und n_F proportional zueinander.

5.5 Diskussion

Die Ergebnisse dieses Kapitels bestätigen, dass die Mikrobildgebungsmethode auch auf andere Fluoridkristalle angewandt werden kann.

Grundsätzlich sind auch in den Relaxationsratenprofilen von CaF_2 , BaF_2 und MgF_2 dieselben drei Bereiche wie in Lithiumfluorid zu erkennen. In Bereich 3 wurde bisher allerdings nur in Lithiumfluorid eine Erhöhung der Relaxationsrate im Vergleich zum unbestrahltem Kristall festgestellt. Dies könnte aber darauf zurückzuführen sein, dass die verwendeten CaF_2 -, BaF_2 - und MgF_2 -Proben nicht rein genug waren, so dass diese Erhöhung aufgrund der hohen nicht-strahleninduzierten Relaxationsrate nur nicht sichtbar war.

Im Vergleich zu Lithiumfluorid entstehen in MgF_2 bei derselben Bestrahlung ca. einen Faktor 5-10 weniger F-Zentren (vgl. Abbildung 4.9 und Abbildung 5.9). Die Spin-Gitter Relaxationsraten sind allerdings tendenziell eher leicht höher als in Lithiumfluorid. Aufgrund des geringeren Abstandes zwischen Fluorionen wirkt sich ein F-Zentrum in MgF_2 nach Gleichung 2.32 höchstens um einen Faktor zwei effizienter auf die Spin-Gitter Relaxationsrate aus als in Lithiumfluorid. Die Diskrepanz zwischen der aufgrund der F-Zentrenkonzentration erwarteten Relaxationsrate in MgF_2 und der gemessenen ist bisher unverständlich.

Für einen quantitativen Vergleich der Ergebnisse an CaF_2 und BaF_2 mit Lithiumfluorid wäre es erforderlich, die F-Zentrenkonzentrationen zu kennen.

Auch das Verständnis der Diskrepanz zwischen den Relaxationszeiten von bestrahltem CaF_2 und BaF_2 erfordert weitere Experimente.

Kapitel 6

Ausblick

6.1 Weiterentwicklung der Theorie zur paramagnetischen Relaxation

Aufgrund der schnellen Ansammlung experimenteller Daten, die auf die Einführung der Mikrobildgebungsmethode folgte, konnte die theoretische Interpretation der Ergebnisse nicht damit Schritt halten.

Wie in Abschnitt 4.10 vorgeschlagen, ist die in Abschnitt 2.3 vorgestellte Relaxationstheorie bei geringen Fluenzen nicht anwendbar. Dies wird darauf zurück geführt, dass diese von einer homogenen Defektverteilung ausgeht, während bei Schwerionenbestrahlung die Defekte in den Ionenspuren konzentriert sind.

Es wäre daher von großem Interesse, diese Relaxationstheorie so zu erweitern, dass sie der inhomogenen Verteilung der Defekte Rechnung trägt.

Ein Schritt in Richtung zu solch einer erweiterten Theorie könnten etwa sein, anstatt den Abstand zu einem individuellen paramagnetischen Zentrum den zum Zentrum der Ionenspur r_I zu betrachten. Man könnte dann jedem Abstand r_I eine mittlere Austauschrate zwischen Kern- und Elektronenspins zuordnen, die sich aus der radialen Verteilung der F-Zentren ergibt. Eine vernünftige Annahme für diese Verteilung könnte sein, dass diese bis zu einem oberen Schwellenwert (ab dem ein amorpher Bereich entsteht) zu der Energiedeposition proportional ist, die mit r_I^{-2} abfällt.

Ein nützliches Mittel, um sinnvolle Näherungen einer solchen erweiterten Theorie aufzufinden, könnten außerdem Computersimulationen darstellen. Solche Simulationen sollten 1- oder höchstens 2-dimensional durchführbar sein und somit nur eine begrenzte Rechenkapazität erfordern.

6.2 Umbau des Mikrobildgebungsaufbaus

Im Rahmen der von mir betreuten Master-Arbeit von Michael Ditter, wird zurzeit das NMR-Spektrometer, mit dem die orts aufgelösten Relaxationsmessungen durchgeführt werden, umgebaut. Im Vergleich zu dem jetzigen Aufbau sollte das neue Spektrometer in folgenden Bereichen wesentliche Verbesserungen bieten:

Positioniergenauigkeit. Durch die Verwendung eines Hallsensors, der sich in der Nähe des Zentrums des Magneten befindet, wenn die Probe an der Stelle mit dem flachen Feldprofil ist, soll der Einfluss der thermischer Ausdehnung auf die Position der angeregten Schicht aufgehoben werden.

Verkipfung. Mit dem neuen Probenkopf kann eine Verkipfung der Probe mit Hilfe von Feingewindeschrauben ausgeglichen werden.

Fahrzeit. Die Fahrzeit wird durch ein neues, auf einem Piezolinearmotor [115] basierenden Positionierungssystem wesentlich verkürzt, das eine Fahrgeschwindigkeit von ca. 100 mm/s bei einer Positionierungsgenauigkeit von 1 μm erlaubt. Gleichzeitig wird der zeitliche Verlauf der Fahrt kontrollierbarer, da dieser nun auch von der Pulsarte gesteuert wird. Dies erlaubt, das in Abschnitt 3.12 beschriebene Samplingschema bereits bei kürzeren Evolutionszeiten einzusetzen und die Fahrtstrecke in weniger Sektoren aufzuteilen. Insgesamt sollte dies eine nochmalige Halbierung der Messzeit erlauben.

Darüber hinaus bietet der neue Aufbau auch gänzlich neue Möglichkeiten:

Ortsaufgelöste mechanische Feldzyklus-NMR-Experimente. Aufgrund der hohen Fahrgeschwindigkeit und genauen Ablaufkontrolle erlaubt der neue Aufbau auch mechanische Feldzyklus-NMR-Experimente. Der Feldbereich liegt bei 8 mT - 6,3 T. Die Probe kann nun etwa im maximalen Feld vorpolarisiert, dann in das Evolutionsfeld gefahren und schließlich kann die resultierende Magnetisierung wie bisher an der Stelle mit dem flachen Feldprofil ausgelesen werden. Auf diese Art und Weise können (Evolutions-) feldabhängige Spin-Gitter Relaxationsratenprofile gewonnen werden. Somit ist es etwa möglich die Relaxationsdispersion jenseits der Ionenreichweite separat zu untersuchen. Die Relaxationszeiten innerhalb der Ionenreichweite, die möglicherweise zu kurz sind, um mit diesem Spektrometer gemessen zu werden, können im elektronischen Feldzyklus-NMR-Spektrometer der AG Fujara [116] bestimmt werden. Beide Verfahren sind somit komplementär zueinander.

Temperierung. Der neue Probenkopf erlaubt eine Temperierung der Probe zwischen Raumtemperatur und 200°C.

6.3 Weitere Experimente

Aufgrund der neuen Möglichkeiten, die der neue Mikrobildgebungs-
aufbau (siehe Abschnitt 6.2) erlaubt, bieten sich eine Vielzahl neuer Experimente an. Im folgenden werden einige Ideen zu solchen Experimenten erläutert.

Messung von feldabhängigen Spin-Gitter Relaxationsratenprofilen

Da sich nach der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Relaxationstheorie die Feldabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxationsrate je nach Grenzfall stark unterscheidet (zwischen $T_1 \propto \sqrt{B_0}$ bis $T_1 \propto B_0^2$), versprechen feldabhängige Messungen Aufschluss darüber, in welchem Grenzfall man sich bei einer bestimmten Eindringtiefe und Fluenz befindet. Daraus lassen sich Aussagen über die lokale Defektdichte und die relative Bedeutung der Spindiffusion ableiten. Große Bedeutung könnten solche Messungen auch für die experimentelle Überprüfung einer um Cluster-Effekte erweiterten Relaxationstheorie haben.

Annihilierungsexperimente

Annihilierungsexperimente wurden an Lithiumfluorid bereits von mehreren Gruppen durchgeführt (z. B. [19]). Bei der Methode der schrittweisen Annihilierung wird die Probe jeweils eine festgelegte Zeit (in [19] 20 Minuten) auf einer bestimmten Temperatur gehalten. Dann wird sie wieder abgekühlt und bei immer der gleichen Temperatur werden Messungen durchgeführt. Dieser Ablauf wird mit immer höheren Annihilierungstemperaturen wiederholt.

Dabei wurden mehrere Stufen gefunden, die mit dem Ausheilen bestimmter Defekttypen in Verbindung gebracht werden konnten. Ab ca. 550 K unterscheidet sich die Spin-Gitter Relaxationsrate der bestrahlten Lithiumfluoridkristalle nicht mehr von unbestrahlten.

Mit Hilfe der Mikrobildgebungsmethode ließen sich hierbei substantiell neue Ergebnisse erzielen.

Aufgrund der Veränderung der Relaxationsratenprofile mit der Annihilierungstemperatur könnten Rückschlüsse über die Verteilung der einzelnen Defektarten entlang der Ionenspuren gezogen werden.

Da sich unter Umständen auch die Feldabhängigkeit der Relaxationsratenprofile mit der Temperatur ändern könnte, wären auch Feldzyklus-NMR-Messungen sinnvoll.

Ermittlung elektronischer Relaxationszeiten

Die elektronischen Spin-Gitter Relaxationszeiten beeinflussen nach der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Theorie direkt die nuklearen Relaxationszeiten. Es wäre daher von Interesse, diese an mit unterschiedlichen Projektilen und Fluenzen bestrahlten Kristallen bei Magnetfeldern zu messen, bei denen auch die nuklearen Relaxationsratenprofile gemessen werden. Bisher wurden nur elektronische Relaxationszeiten bei 240 GHz an Xe-bestrahlten Lithiumfluorid-Kristallen bestimmt (siehe Abbildung 4.12).

Untersuchung weiterer Fluoridkristalle

Wie in Abschnitt 5 bereits gezeigt wurde, ist die Mikrobildgebungsmethode auch auf andere Fluoridkristalle anwendbar. Die hier verwendete Methode könnte daher auch für das Verständnis schwerioneninduzierter Strahlenschäden in diesen Systemen Beiträge leisten.

Außerdem könnte ein Vergleich mit anderen Systemen klären, inwieweit die an Lithiumfluorid gewonnenen Ergebnisse für diesen Kristall spezifisch sind oder aber ebenfalls für andere Fluoridkristalle gelten.

Kapitel 7

Zusammenfassung/Summary

In dieser Arbeit wird NMR-Mikrobildgebung als neue Methode für die Untersuchung von schwerioneninduzierten Strahlenschäden in Kristallen eingeführt. Es wird ein Verfahren beschrieben, das es erlaubt Spin-Gitter Relaxationsratenprofile mit einer Ortsauflösung in der Größenordnung von $10\text{ }\mu\text{m}$ zu ermitteln. Wesentlich für den Erfolg dieser experimentellen Methode sind ein optimiertes Samplingschema, die Detektion des Signals direkt vom FID (Free Induction Decay) und die Verwendung von speziell entwickelten, flachen Hochfrequenzspulen. Mikrobildgebungsexperimente wurden an Serien von Lithiumfluorid-Kristallen durchgeführt, die zuvor mit ^{12}C -, ^{130}Xe -, ^{208}Pb - oder ^{238}U -Projektilen bestrahlt wurden. Begleitend dazu wurden die Kristalle zudem mittels optischer Absorptionsspektroskopie und zum Teil auch mittels Elektronenspinresonanz (EPR) untersucht. Die Ionenreichweite betrug zwischen 70 und $250\text{ }\mu\text{m}$ und war damit geringer als die Dicke der Kristalle ($0.4 - 2\text{ mm}$).

Spin-Gitter Relaxation in bestrahlten Lithiumfluorid-Kristallen ist im wesentlichen auf paramagnetische Relaxation an Farb- (F) Zentren zurückzuführen. In den Spin-Gitter Relaxationsratenprofilen von schwerionenbestrahltem Lithiumfluorid (und anderen Fluorid-Kristallen) lassen sich drei Bereiche unterscheiden: ein Bereich mit stark erhöhter Relaxationsrate, dessen Ausdehnung in etwa mit der Ionenreichweite übereinstimmt, ein Übergangsbereich, der vermutlich auf einen Bildgebungsartefakt zurückzuführen ist und ein dritter Bereich, der sich eindeutig außerhalb der Ionenreichweite befindet.

Auch in diesem dritten Bereich ist die Relaxationsrate noch erhöht im Vergleich zu unbestrahltem Lithiumfluorid. Aufgrund der Form des Relaxationsratenprofils jenseits der Ionenreichweite wird Röntgenstrahlung, die bei der Bestrahlung durch Brems- und Anregungsprozesse entsteht, als Ursache für diesen Effekt vorgeschlagen.

Die Untersuchungen an mit verschiedenen Ionen und Fluenzen bestrahlten Kristallen ergaben außerdem einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Dosis und

der Spin-Gitter Relaxationsrate innerhalb der Ionenreichweite. Diese ist dort in einem mittleren Dosisbereich proportional zu der mittels optischer Absorptionsspektroskopie ermittelten F-Zentrenkonzentration. Bei hohen Dosen wächst die Spin-Gitter Relaxationsrate allerdings stärker als die F-Zentrenkonzentration. Dies könnte auf eine Verkürzung der elektronischen Spin-Gitter Relaxationszeiten bei hohen F-Zentrenkonzentrationen zurückzuführen sein.

Auch bei kleinen Dosen kommt es zu Abweichungen von der Proportionalität zwischen Spin-Gitter Relaxationsrate und F-Zentrenkonzentration. Dies wird mit einem Cluster-Effekt erklärt.

In this study NMR micro-imaging is introduced as a new method for the analysis of heavy-ion induced radiation damage in crystals.

A method is described which allows to obtain spin-lattice relaxation rate profiles with a spatial resolution of the order of 10 μm . Essential for the success of this experimental method is an optimized sampling scheme, detecting the signal directly from FID (Free Induction Decay) and using specially developed flat RF coils.

Micro-imaging experiments were performed on several series of LiF-crystals irradiated with ^{12}C -, ^{130}Xe -, ^{208}Pb - or ^{238}U -projectiles. Additionally the crystals were investigated by means of optical absorption spectroscopy and partly also by electron spin resonance (EPR). The ion ranges were between 70 and 250 μm - less than the thicknesses of the crystals (0.4 - 2 mm). Spin-lattice relaxation in LiF-crystals can essentially be ascribed to relaxation at paramagnetic colour- (F) centres.

In the spin-lattice relaxation rate profiles of heavy-ion irradiated LiF (and other fluorid crystals) three zones can be distinguished: a zone with strongly enhanced relaxation rate with dimensions comparable to the ion range, a transition zone, probably due to an imaging artefact and a third zone located clearly beyond the ion range.

Even in this third zone the relaxation rate is still enhanced compared to that of non-irradiated LiF. Due to the form of the relaxation rate profile beyond the ion range, X-rays resulting from deceleration and excitation processes are proposed as mechanism for this effect.

Moreover, investigations on crystals irradiated with different projectiles and fluences showed a clear dependence of the spin-lattice relaxation rate within the ion range on the ion dose. Only in an intermediate dose range the relaxation rate is proportional to the F-centre density determined by optical absorption spectroscopy. For high doses the relaxation rate grows faster than the F-centre concentration. This effect could be due to the decrease of electronic spin-lattice relaxation time with increasing F-centre concentration.

At low doses the spin-lattice relaxation rate decreases only sub-linearly with dose. This is assigned to a cluster-effect.

Danksagungen

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mir geholfen haben, diese Arbeit erfolgreich durchzuführen. Im einzelnen gilt mein Dank

Prof. Dr. Franz Fujara, der mir diese Arbeit ermöglicht hat,

Prof. Dr. Kurt Schwartz, der bei den Bestrahlungen mitgewirkt sowie die optischen Absorptionsmessungen durchgeführt und auch darüber hinaus ganz wesentlich zum Erfolg dieses Projektes beigetragen hat.

Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse und Dr. Peter Jakes, die die EPR-Messungen durchgeführt haben,

Annika Hamburger und Michael Ditter, die hervorragende Arbeit geleistet haben,

Dr. Nikolaus Nestle, der mich bei der Entwicklung flacher Hochfrequenzspulen für die SFG-NMR unterstützt hat,

Dr. Christina Trautmann und Beatrice Schuster, die bei der Bestrahlung der Proben mitgewirkt haben,

Achim Gädke, für die viele Messzeit an seinem Spektrometer,

Dr. Alexei Privalov, Harald Plößer und unseren Werkstätten für ihre technische Unterstützung

und außerdem allen, die meine Arbeit korrekturgelesen haben.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Berzelius, Afhandl. Fys. Kem. Min. **4**, 217 (1815)
- [2] K. Schwartz, C. Trautmann, R. Neumann, Nucl. Instrum. Meth. B **209**, 73 (2003)
- [3] F. Seitz, Phys. Today **5**, 6 (1952)
- [4] D. A. Young, Nature **182**, 375 (1958)
- [5] R. I. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker: *Nuclear Tracks in Solids: principles and Applications*, University of California, Berkeley, 1975
- [6] <http://www.whatman.com/NucleporeTrackEtchedMembranes.aspx>
- [7] G. A. Wagner, P. Van den haute: *Fission-Track Dating*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1992
- [8] S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tanaka, A. Oshima, J. Phys. Chem. B **108** (11), 3407 (2004)
- [9] M.E. Toimil-Molaes, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, J. Vetter, Adv. Mat. **13**, 62 (2001)
- [10] Reimar Spohr: *Ion Tracks and Microtechnology*, Vieweg 1990
- [11] P.J. Ring, J.G. O'Keefe, P.J. Bray, Phys. Rev. Lett. **1** (1958), 12,453
- [12] C. D. Knutson, H. O. Hooper, P. J. Bray, J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press **27**, 147(1966)
- [13] R. Kaplan, P. J. Bray, Phys. Rev. **129**, 1919 (1963)
- [14] F. Beuneu, P. Vajda, O. J. Zogal, Nucl. Instrum. Meth. B **191**, 149 (2002)
- [15] O. J. Zogal, F. Beuneu, P. Vajda, P. Florian, D. Massiot, Phys. Rev. B **66**, 064101 (2002)

- [16] O. Kanert, C. Schmidt, R. K  chler, H. W. den Hartog, Phys. Chem. **101**, 1286
- [17] T. Klempt, S. Schweizer, K. Schwartz, O. Kanert, D. Suter, U. Rogulis, J.-M. Spaeth, Rad. Eff. & Def. Sol. **155**, 159 (2001)
- [18] T. Klempt, O. Kanert, D. Suter, Phys. Stat. Sol. B **236**, 151 (2003)
- [19] T. Klempt: *Untersuchung strahleninduzierter F-Zentren in Lithiumfluorid mit Hilfe der magnetischen Resonanz*, Dissertation, Universität Dortmund, 2002
- [20] Achim G  dke: *Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2009
- [21] <http://www.gsi.de/forschung/mf/index.html>
- [22] H. Stork, A. Hamburger, A. G  dke, F. Fujara, K. Schwartz, J. Phys. C **20**, 275236 (2008)
- [23] H. Stork, K.-P. Dinse, F. Fujara, A. Hamburger, P. Jakes, R. Neumann, B. Schuster, K. Schwartz, C. Trautmann, J. Phys. C **20** (2008), 465215
- [24] A. Hamburger: *Ortsaufgelöste NMR an schwerionenbestrahlten LiF-Kristallen*, Bachelorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2007
- [25] K. Bethge: *Kernphysik*, Springer 1996
- [26] http://de.wikipedia.org/wiki/Large_Hadron_Collider
- [27] J. F. Ziegler, J. Appl. Phys./ Rev. Appl. Phys. , **85**, 1249-1272 (1999)
- [28] J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiøtt, Mat. Fys. Medd. Dan. **33**, Nr. 14 (1963)
- [29] H. Haken, H. C. Wolf: *Atom- und Quatenphysik*, 7. Auflage, Springer 2002
- [30] W. G. Lynch, Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. **37**, 493 (1987)
- [31] W. Loveland, K. Aleklett, G. T. Seaborg, Nucl. Phys. A **447**, 101 (1985)
- [32] W. A. Friedman, Phys. Rev. C **27**, 569 (1983)
- [33] J. D. Bowman, W. J. Swiatecki, C. F. Tsang, Report No. LBL-2908, Lawrence Berkeley Laboratory (1973)
- [34] Elmar Winkel: *Fragmentation von ^{197}Au -Schwerionen bei einer Energie von 10.6 GeV/Nukleon*, Dissertation 1996, Universität-Gesamthochschule-Siegen

- [35] Knud Taulbjerg, Peter Sigmund, Phys. Rev. A, **5**, 1285 (1972)
- [36] P. Kienle, M. Kleber, B. Povh, M. Diamond, F. S. Stephens, E. Grosse, M. R. Maier, D. Proetel, Phys. Rev. Lett. **31**, 1099 (1973)
- [37] D. H. Jakubaša M. Kleber, Z. Physik A **273**, 29 (1975)
- [38] C.F. Moore, D.L. Matthews, H.H. Wolter , Phys. Lett. **54A**, 407 (1975)
- [39] F. Bell, H.-D. Betz, Nucl. Instr. Meth. **132**, 493 (1976)
- [40] J. B. Cross, R. Zeisler, E. A. Schweikert, Nucl. Instr. Meth. **142**, 111 (1977)
- [41] B. G. Martinsson, K. Themner, Nucl. Instrum. Meth. B **47**, 361 (1990)
- [42] K. Ishii, S. Morita, Phys. Rev. A **30**, 2278 (1984)
- [43] K. Ishii, K. Maeda, M. Takami, Y. Sasa, M. Uda, S. Morita, Nucl. Instrum. Meth. B **75**, 73 (1993)
- [44] K. Ishii, Nucl. Instrum. Meth. B **99**, 163 (1995)
- [45] O. Schmelmer, G. Dollinger, G. Datzmann, A. Hauptner, H. J. Körner, P. Maier-Komor, P. Reichart, Nucl. Instrum. Meth. B **179**, 469 (2001)
- [46] A R Sohval, J P Delvaille, K Kalata, H W Schnopper, J. Phys. B **8**, L426 (1975)
- [47] J. D. Jackson: *Klassische Elektrodynamik*, 2. Auflage, de Gruyter 1983
- [48] N. Itoh, A. M. Stoneham: *Materials Modification by Electronic Excitation*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001
- [49] S. A. Saleh, Y. Eyal, J. Appl. Cryst. **40**, 121 (2007)
- [50] B. Gervais, S. Bouffard, Nucl. Instr. Meth. B **88**, 355 (1994)
- [51] F. Desauer, Z. Physik **20**, 288 (1923)
- [52] F. Seitz, J. S. Köhler: *Displacements of atoms during irradiation in Solid State Physics*, ed F. Seitz and D. Thurnbull, Academic Press, New York, 1956, 305
- [53] M. Toulemonde, Ch. Dufor, A. Meftah, E. Paumier, Nucl. Instrum. Meth. B **166 - 167**, 903 (2000)
- [54] O. Kanert, C. Schmidt, R. Kuchler, H. W. den Hartog, Bunsen-Gesellschaft **101**, 1286 (1997)

- [55] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasil'chenko, R. Papaleo, M. Sorokin, A. E. Volkov, R. Neumann, C. Trautmann, Phys. Rev. B **76**, 054114 (2007)
- [56] Ch. Lushchik: *Physics of radiation effects in Crystals*, ed. by R. A. Johnson and A. N. Orlov, North Holland, Amsterdam, 1986, 473
- [57] <http://www.srim.org/>
- [58] [http://www.srim.org/SRIM/SRIM 08.pdf](http://www.srim.org/SRIM/SRIM%2008.pdf) und [http://www.srim.org/SRIM/SRIM 09.pdf](http://www.srim.org/SRIM/SRIM%2009.pdf)
- [59] J. H. Schulman, W. D. Compton: *Color centers in solids*, Pergamon Press, 1962
- [60] D. B. Fitchen, W. B. Fowler, C. H. Henry, M. V. Klein, R. S. Knox, F. Lüty, H. Mahr, H. Seidl, C. P. Slichter, K. J. Teegarden, H. C. Wolf: *Physics of Color Centers*, Academic Press, 1968
- [61] T. Kurobori, T. Kanasaki, Y. Imai, N. Takeuchi, J. Phys. C **21**, L397 (1988)
- [62] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev. **73** (1948), 679
- [63] Wolfgang Nolting: *Grundkurs Theoretische physik 5: Quantenmechanik*, Vieweg 1997
- [64] D. Suter, R. Böhmer: *Magnetische Resonanz*, Vorlesung, Uni Dortmund, SS 2002
- [65] R. Kimmich: *NMR, Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, Springer 1997
- [66] Mitschrift der Vorlesung: *Dynamische Prozesse und ihre Spektroskopie in komplexen Systemen*, gehalten von F. Fujara und B. Geil an der Technischen Universität Darmstadt, SS 2001
- [67] F. Bloch, Phys. Rev. **70** (1946), 460
- [68] E. Fukushima, S. B. W. Roeder: *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley, 1981
- [69] N. Bloembergen, Physica XV, **3-4**, 386 (1949)
- [70] H. E. Rorschach, Physica **30**, 38 (1964)
- [71] I. J. Lowe, D. Tse, Phys. Rev. **166**, 279 (1968)

- [72] <http://www.gsi.de/>
- [73] <http://www-inj.gsi.de/index.php?section=3&subsection=2>
- [74] http://de.wikipedia.org/wiki/Faradayscher_Becher
- [75] J. J. Markham: *F-Centers in Alkali Halides*, Academic press 1966
- [76] C. P. Poole: *Electron Spin Resonance*, Interscience Publishers, 1967
- [77] <http://www.magnet.fsu.edu/>
- [78] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Hinze, H. Sillescu, A. Tölle, J. Non-Cryst. Solids **172-174**, 674 (1994)
- [79] A. Gädke, M. Rosenstihl, C. Schmitt, H. Stork, N. Nestle, Diffus. Fundam. **5**, 6.1-6.9 (2007)
- [80] <http://www.python.org/>
- [81] P. J. MacDonald, Progr. Nucl. Magn. Res. Spectr. **30**, 69 (1997)
- [82] W. Heink, J. Kärger, G. Seiffert, G. Fleischer, J. Rauchfuss, J. Magn. Res. A **114**, 101 (1995)
- [83] B. Bechingerand, S.J. Opella, J. Magn. Res. **95**, 585 (1991)
- [84] J. K. Rainey, J. S. DeVries, B. D. Sykesa, Rev. Sci. Instr. **76**, 086102 (2005)
- [85] F. Balibanu, Kidist Hailu, R. Eymael, D. E. Demco, B. Blümich, J. Magn. Res. **145**, 246 (2000)
- [86] D. I. Hoult, Conc. Magn. Res. **12** (4), 173 (2000)
- [87] Gander, W. and W. Gautschi, BIT, **40**, 84 (2000)
- [88] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig: *Taschenbuch der Mathematik*, 4. Auflage, Verlag Harri Deutsch, 1999, S. 1052
- [89] O. Zinke, H. Brunswig: *Hochfrequenztechnik 1*, 6. Auflage, Springer 2000, S. 60
- [90] <http://www.korth.de>
- [91] K. Schwartz, RAU Sci. Rep. Computer Modeling & New Technologies, **2**, 5 (1998)

- [92] K. Schwartz, A. E. Volkov, M. V. Sorokin, C. Trautmann, K.-O. Voss, R. Neumann, and M. Lang, Phys. Rev. B **78**, 024120 (2008)
- [93] [http://www.aber.ac.uk/ancient-tl/issue14_3/lang_atl_14\(3\)_7-11.pdf](http://www.aber.ac.uk/ancient-tl/issue14_3/lang_atl_14(3)_7-11.pdf)
- [94] K. Schwartz, C. Trautmann, T. Steckenreiter, O. Geiß, M. Krämer, Phys. Rev. B **58** , 11232 (1998)
- [95] A. T. Davidson, J. D. Comins, A. G. Kozakiewicz, K. Schwartz, C. Trautmann, Nucl. Instrum. Meth. B **191**, 212 (2002)
- [96] I. Manika , J. Maniks , K. Schwartz , C. Trautmann, Nucl. Instrum. Meth. B **196**, 299 (2002)
- [97] I Manika, J Maniks and K Schwartz, J. Phys. D **41**, 074008 (2008)
- [98] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasil'chenko, R. Papaleo, M. Sorokin, A. E. Volkov, R. Neumann, C. Trautmann, Phys. Rev. B **76**, 054114 (2007)
- [99] C. Trautmann, M. Toulemonde, J. M. Costantini, J. J. Grob, K. Schwartz, Phys. Rev. B **62**, 13 (2000)
- [100] A. S. El-Said, R. Neumann, K. Schwartz, C. Trautmann, Surf. Coat. Technol. **158/159**, 522 (2002)
- [101] S.I.Vavilov State Optical Institute (GOI), St. Petersburg (Russland)
- [102] A. Perez, J. Davenas, C. H. S. Dupuy, Nucl. instrum. Methods **132** (1976), 219
- [103] A. E. Hughes, S. C. Jain, Adv. Phys. **28** (1979), 717
- [104] P. Theévenard, G. Guiraud, C. H. S. Dupuy, Radiat. Eff. **32**, 83
- [105] K. Schwartz, Materialforschungsgruppe der Gesellschaft für Schwerionenforschung, private Mitteilung
- [106] K.-P. Dinse, FB Chemie der Technische Universität Darmstadt, private Mitteilung
- [107] R. Kaplan, P. J. Bray, Phys. Rev. **129** (1963), 1919
- [108] K. Schwartz, C. Trautmann, A. S. El-Said, R. Neumann, M. Toulemonde, W. Knolle, Phys. Rev. B **70**, 184104 (2004)

- [109] R. W. Warren, D. W. Feldman, J. G. Castle, Phys. Rev. **136**, A1347 (1964)
- [110] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Oxford : Clarendon Press, 1970
- [111] <http://de.wikipedia.org/wiki/Hauptseite>
- [112] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>
- [113] H. Chihara, N. Nakamura, Landolt-Börnstein New Series III/20a, Springer 1988
- [114] W.A.Sibley, O. E. Facey, Phys. Rev. **174**, 1076 (1968)
- [115] Nanomotion: *HR8 Ultrasonic Motor User Manual*, Yokneam (2005), <http://www.nanomotion.com/>
- [116] O. Lips, A. F. Privalov, S. V. Dvinskikh, F. Fujara, J. Magn. Res. **149**, 22 (2001)

Anhang A

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Wert
c	Lichtgeschwindigkeit	299792458 m/s
e	Elementarladung	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$ C
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	$8,854187817 \cdot 10^{-12}$ F/m
h	Planck Konstante	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J s
\hbar	Reduzierte Planck Konstante	$\hbar/(2\pi) = 1,0545726 \cdot 10^{-34}$ J s
k_B	Boltzmannkonstante	$1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K
m_e	Elektronenmasse	$9,1093897 \cdot 10^{-31}$ kg
μ_0	Magnetische Permeabilität des Vakuums	$4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m
μ_e	Magnetisches Moment des Elektrons	$9,28477 \cdot 10^{-24}$ J/T
N_A	Avogadrokonstante	$6,02214 \cdot 10^{23}$ /mol

Variablen

Symbol	Bezeichnung
a	Fläche
$\vec{\mathcal{A}}$	Vektorpotential
A	Massenzahl
A_P	Massenzahl des Projektils
A_T	Massenzahl des Targets
b	Spulenbreite
b_1	Sensitivität
B_{stat}	Statisches Magnetfeld
\vec{B}_0	Statisches externes Magnetfeld
\vec{B}_1	Hochfrequenzfeld
C	Kapazität
C_{DD}	Dipolkopplungskonstante
D	Optische Dichte
D_E	Dosis
d_{min}	Minimaler Abstand zwischen Target- und Projektilkern
d_s	Abstand zwischen Kernspins
D_S	Spin-Diffusionskoeffizient
E	Energie
dE/dz	Totaler Energieverlust
dE_n/dz	Energieübertrag auf Rückstoßatome
E_e	Kinetische Energie eines Elektrons
E_n	Energieübertrag auf Rückstoßatome
E_{pot}	Potentielle Energie
f	Oszillatorstärke
f_r	Resonanzfrequenz
G	Externer magnetischer Feldgradient
h	Spulendicke
H	Hamiltonoperator

Symbol	Bezeichnung
H_0	Hamiltonoperator des ungestörten Systems
H_1	Hamiltonoperator aufgrund des Hochfrequenzfeldes
H_D	Hamiltonoperator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung
I	Elektrischer Strom
I_m	Strom, der während des Pulses durch die Hochfrequenzspule fließt.
I_a	Anregungspotential der Targetelektronen
I_{opt}	UV/VIS Intensität
I_X	(Röntgen-) Intensität
I_{X0}	Anfangs-(Röntgen-)Intensität
J	Spektrale Dichte
L	Induktivität
L_M	Induktivität der Matchingspule
l	Spulenlänge
\vec{M}	Magnetisierung
M_x, M_y, M_z	x-, y-, z-Komponente von \vec{M}
\vec{M}_0	Gleichgewichts-(Kernspin-) Magnetisierung
M_0	$ \vec{M}_0 $
M_M	Molmasse
m_Q	Quantenzahl
m_T	Masse der Targetatome
m_P	Masse des Projektils
\vec{M}	(Kernspin-) Magnetisierung
N	Windungszahl
n	Hauptquantenzahl
n_s	Spindichte
n_e	Konzentration der paramagnetischen Zentren
n_F	F-Zentrenkonzentration
n_{opt}	Brechungsindex
n_{Ph}	Anzahl der Photoeffekt ereignisse pro Volumeneinheit
n_T	Target-Teilchendichte
n_W	Anzahl der Wechselwirkungen pro Volumeneinheit
n_Z	Zentrenkonzentration
N_Z	Anzahl der jeweiligen Zentren

Symbol	Bezeichnung
p_s	Stoßparameter
q	Anteil der schnell zerfallenden Komponente an der gesamten Signalamplitude
Q	Güte
\vec{r}	Ortsvektor
R	Ohmscher elektrischer Widerstand
\vec{r}	Ortsvektor
r	$ \vec{r} $
r_b	Radius um ein paramagnetisches Zentrum, in dem Spin-Diffusions unterdrückt wird
R_I	Ionenreichweite
r_I	Radialer Abstand vom Zentrum der Ionenspur
R_e	Mittlerer Abstand zwischen paramagnetischen Zentren
r_P	Radialer Abstand von der Trajektorie des Projektils
\hat{S}	Elektronenspin
S_x, S_y, S_z	x-, y-, und z-Komponente von \hat{S}
S	(Elektronenspin-) Quantenzahl
\hat{s}	Kernspin
s_x, s_y, s_z	x-, y-, und z-Komponente von \hat{s}
s	(Kernspin-) Quantenzahl
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
t	Zeit
T	Temperatur
T_1	(Kern-) Spin-Gitter Relaxationszeit
$1/T_1^{loc}$	(Kern-) Spin-Gitter Relaxationsrate aufgrund von direktem Magnetisierungsaustausch mit paramagnetischem Zentrum
T_1^e	Elektronische Spin-Gitter Relaxationszeit
T_2	(Kern-) Spin-Spin Relaxationszeit
T_2^e	Elektronische Spin-Spin Relaxationszeit
t_{ev}	Evolutionszeit
t_p	Pulslänge
T_{1rad}^{-1}	Strahlungsinduzierte Spin-Gitter Relaxationsrate

Symbol	Bezeichnung
U	Elektrische Spannung
U_{ex}	Experimentell detektierte Induktionsspannung
U_{th}	Berechnete Induktionsspannung
u	Signalintensität
u_0	Anfangssignalintensität
u_{Echo}	Echointensität
u_N	Rauschpegel
v	Geschwindigkeit des Projektils
V	Volumen
z	Koordinate in Bewegungsrichtung des Projektils und Richtung des statischen Magnetfeldes
Z	Scheinwiderstand
Z_{eff}	Effektive Ladungszahl des Projektils
Z_P	Ordnungszahl des Projektils
Z_T	Ordnungszahl des Targets

β	$\sqrt[4]{C/D_S}$
γ_s, γ	Gyromagnetisches Verhältnis des Atomkerns
γ_S	Gyromagnetisches Verhältnis des paramagnetischen Zentrums
$\Delta\nu$	FWHM der Absorptionslinie
$\Delta\omega$	$\omega_0 - \gamma Gz$
$\Delta\omega_{HB}$	Halbwertsbreite
Δx	Materialdicke
δz	Dicke der angeregten Schicht
Δz	Schrittweite
θ	Winkel zwischen dem statischen Magnetfeld und der Verbindungslinie zwischen Elektronen- und Kernspin
λ	Wellenlänge
λ_k	Korrekturfaktor von der Größenordnung 1
$\hat{\mu}$	Magnetisches Moment
$\hat{\mu}_n$	Magnetisches Moment des Kerns
μ_m	Massenschwächungskoeffizient
ρ	(Massen-) Dichte
ϱ	Dichtematrix
σ	Wirkungsquerschnitt
σ_{BS}	Wirkungsquerschnitt für Bremsstrahlung
σ_C	Wirkungsquerschnitt für den Comptoneffekt
σ_F	Wirkungsquerschnitt für die Entstehung von bei Raumtemperatur stabilen F-Zentren
σ_{Paar}	Wirkungsquerschnitt für Paarbildung
σ_{Ph}	Wirkungsquerschnitt für den Photoeffekt
τ	Echozeit
τ_C	Korrelationszeit
Φ	Schwerionen-Fluenz
Φ_X	Röntgen-Fluenz
χ	Magnetische Suszeptibilität
Ψ	Zustandsfunktion
Ψ_0	Anfangswert der Zustandsfunktion
ω	Kreisfrequenz
ω_r	Resonanzkreisfrequenz
ω_{ref}	Referenz(-kreis-)frequenz
ω_0	γB_0
ω_1	γB_1

Anhang B

Lebenslauf

1977	Geburt in Frankfurt/Main
1997	Abitur an der Immanuel-Kant-Schule in Rüsselsheim
1997 – 2003	Studium der Physik an der Technischen Universität Darmstadt (TUD)
1999	Vordiplom
2002/2003	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Fujara: Aufbau eines mechanischen Feldzyklus NMR Spektrometers
2003	Diplom in Physik
2003 – 2006	Doktorarbeit bei Prof. Dr. Nestle an der TUD
2006	Wechsel zu Prof. Dr. Fujara
2006-2009	Doktorarbeit bei Prof. Dr. Fujara an der TUD